

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的制备及其电容性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.05.012

江宏亮 尹大川

张 丹 李福枝

石 璞

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

**摘 要:** 为提高电极材料性能, 采用微乳液法与溶剂热法相结合制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒, 进而制得了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料, 并研究了反应温度、煅烧处理对电极材料电容性能的影响。结果表明, 当反应温度为 140 ℃时所制得的电极材料的电容性能优于 120 ℃、160 ℃时制得电极材料的电容性能; 煅烧处理对电极材料的电容性能有促进作用, 在 140 ℃下制得的电极材料经煅烧处理后的电容性能仍最佳, 在电流密度分别为 1, 2, 5 A/g 时, 比电容分别提升至 420.5, 230.0, 142.5 F/g。

**关键词:** 超级电容器; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 煅烧处理

**中图分类号:** TQ152

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)05-0085-07

**引文格式:** 江宏亮, 尹大川, 张 丹, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的制备及其电容性能 [J]. 包装学报, 2021, 13(5): 85-91.

## 1 研究背景

超级电容器具有循环寿命长、功率密度高、倍率性能好等优点而备受关注<sup>[1]</sup>。常见的超级电容器电极材料有碳材料、导电聚合物、过渡金属氧化物。其中, 过渡金属氧化物具有比电容高、稳定性好等优点。RuO<sub>2</sub> 具有较宽的电压窗口、优良的循环性能和热稳定性<sup>[2]</sup>, 但其价格昂贵, 广泛商业化应用受到阻碍。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[3-4]</sup>、NiO/Ni(OH)<sub>2</sub><sup>[5-6]</sup> 也存在一些问题, 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。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 有 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 混合价态, 电子可以在 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 之间快速转移, 导电性优于其他铁氧化合物<sup>[7]</sup>, 理论上具有较好的化学电容性能。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有生产成本低廉、绿色无污染、

储量丰富等特点, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的应用前景较好<sup>[8-10]</sup>。目前实验室合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 方法主要有共沉淀法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、微乳液法等<sup>[11]</sup>。

共沉淀法是指向含有一定比例的 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 混合溶液中加入碱性沉淀剂 (如氢氧化钠、氨水等), 经过高速搅拌, 控制反应温度和 pH 值, 得到纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。于文广等<sup>[12]</sup> 采用共沉淀法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和碳纳米管的复合物, 并用氨水作为沉淀剂, 可使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒均匀分布在碳纳米管上, 在浓度为 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液中, 当电流密度为 0.5 A/g 时, 其比容量可达到 13 F/g, 经过 1000 次循环之后容量保持在 86.5%。共沉淀法工艺简单, 可扩大化生产, 反应条件温和, 但在合成过程中二价铁离子较易被空气氧化, 故其纯度不好操控。

收稿日期: 2021-08-18

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能源材料,

E-mail: 1832007865@qq.com

通信作者: 李福枝 (1978-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事新型高分子材料及新能源材料研究,

E-mail: li-fu-zhi@163.com

溶剂热反应是指在高压条件下将溶解度很小或不溶的物质溶解,或使物质间发生反应而达到溶解效果,再通过控制反应进程中高压容器内的温度,使容器内的溶液发生对流,获得过饱和状态的溶液,然后使其再结晶获得新的晶体。此过程和自然界热液形成矿晶体的发展过程极其相似。李发伸等<sup>[13]</sup>以 $\text{FeSO}_4$ 为铁源, $\text{H}_2\text{O}_2$ 为氧化剂,氨水为沉淀剂,加入聚乙烯吡咯烷酮,在不锈钢片基体上直接形成正方形的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜,薄膜在1 mol/L的 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中进行测试,电流为6 mA/g时,其比容量为118.2 F/g,经过500次充放电后的保持率为88.75%。陈洁等<sup>[14]</sup>采用双氧水氧化水热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,并对其进行电化学测试,结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有良好的电容性能及循环稳定性,在100 mA/g电流密度下,单电极比容量为113.01 F/g,1000次循环后样品放电比容量保持在72.9%。

溶胶-凝胶法中反应物能在分子程度上达到平均混合,所用原材料一般都是常用的有机物。周洁等<sup>[15]</sup>以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为铁源、KOH为碱源,配以 $\text{KNO}_3$ ,三者按一定步骤混合后得到墨绿色溶胶,再将其置于90℃水浴中反应4 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 凝胶,经磁性分离后最终制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子。溶胶-凝胶法成本较高,干燥之后有较大体积变化,若后续有烧结过程,则颗粒烧结性不好控制。

微乳液法广泛应用于纳米材料的制备,还可以获得持久贮存且不变的纳米微乳液。Zhang D.等<sup>[16]</sup>以十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)为表面活性剂, $\text{FeCl}_3$ 为铁源,尿素为沉淀剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为稳定剂,正戊醇的环己烷溶液为溶剂,在160℃下反应12 h,得到大小为200~400 nm的中空 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子。微乳液法反应过程仅局限于微乳液滴的内部,可以有效避免颗粒间发生团聚现象,制备的纳米颗粒较小,分布较均匀。

综上,本研究拟用六水氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、七水硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )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,采用微乳液法与溶剂热法相结合制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒,进而制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电极材料,并以科琴黑(ketjen black, KB)为导电碳载体,重点探究反应温度、煅烧处理对所制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 电极材料的电容性能的影响,以期得到电容性能优良的电极材料。

## 2 实验

### 2.1 实验药品、仪器及设备

#### 1) 实验药品

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,长沙有信化工贸易有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,福晨(天津)化学试剂有限公司;尿素,台山市粤侨试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵,天津博迪化工股份有限公司;环己烷,湖南汇虹试剂有限公司;无水亚硫酸钠,天津博迪化工股份有限公司。以上试剂均为分析纯。

#### 2) 实验仪器及设备

电热鼓风干燥箱,DHG-9625A型,上海一恒科学仪器有限公司;马弗炉,SX-4-10型,上海洪纪仪器设备有限公司;电化学工作站,CHI760E型,上海辰华仪器有限公司;台式压片机,DY-30型,天津市科器高新技术有限公司;高温高压反应釜,FYX0.3型,济南恒化科技有限公司;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),Nova Nanosem 230型,美国FEI公司;X射线衍射仪,Ultima IV型,日本理学株式会社。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

准确称取1.10 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.56 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、2.40 g 尿素于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1.5 g CTAB于250 mL烧杯中,再量取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。准确称取2 mg科琴黑加到B液中,磁力搅拌30 min,超声处理30 min,将B液转移至100 mL聚四氟乙烯压反应釜中,再置于恒温鼓风干燥箱中,在一定温度(120, 140, 160℃)下反应10 h。自然冷却至室温,产物经过滤、干燥至恒重,置于马弗炉中于300℃下煅烧3 h。

#### 2.2.2 电极片的制备

泡沫镍作为集流体,将泡沫镍网裁剪成1 cm × 1 cm的正方形区域片,另外还需在一边留出约3 cm长的泡沫镍条,方便后续测试使用。剪好的泡沫镍片依次用蒸馏水和无水乙醇超声处理10 min左右,再放入鼓风干燥箱中进行干燥,干燥充分后进行称量并记录。将2.2.1节制备所得的产物与科琴黑、聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)按质量比7:2:1混合,超声混匀后用玻璃棒将混合物转移至已预处

理并称量过的泡沫镍片上, 并将其擀压成一定厚度的薄膜, 置于 80 °C 下鼓风干燥箱中充分干燥, 最后在 10 MPa 压力下压片处理, 制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极片面积为 1 cm<sup>2</sup>。

### 2.3 电化学性能测试

采用氯化银电极作为参比电极, 1 cm × 1 cm 的铂电极作为辅助电极, 利用 2.2.2 中制好的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极片作为工作电极, 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液作为电解液, 组成三电极测试体系, 之后所有的电化学测试都在此体系中进行。

#### 1) 循环伏安测试

利用 CHI760E 型电化学工作站对所制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料进行循环伏安 (cyclic voltamogram, CV) 测试。电位范围为 -1.4~0 V, 扫描速度为 5~20 mV/s。

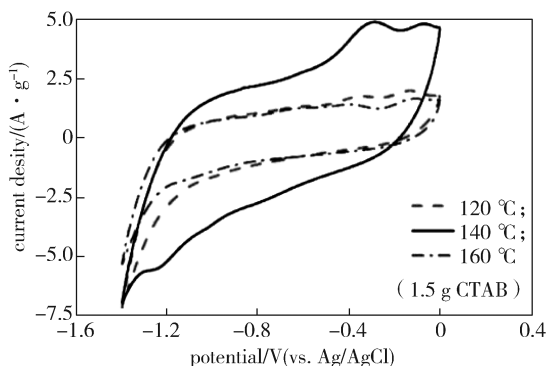
#### 2) 恒电流充放电测试

利用 CHI760E 电化学工作站对所制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料进行恒电流充放电 (galvanostatic charge-discharge, GCD) 测试。按照 CV 图中氧化还原峰范围, 确定 GCD 测试电位范围, 分别在不同的电流密度 (1~5 A/g) 下进行恒流充放电测试。

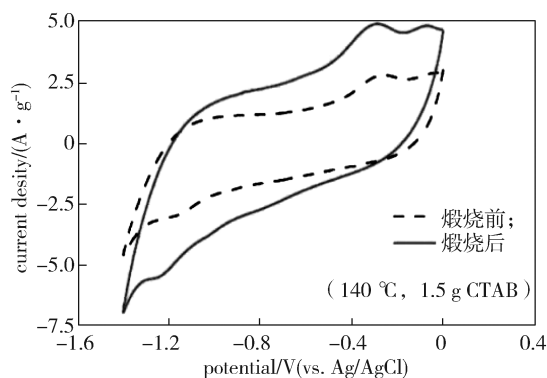
## 3 结果与分析

### 3.1 循环伏安测试

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在电位范围为 -1.4~0 V (vs. Ag/AgCl), 在 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液中, 扫描速度为 20 mV/s 时, 测得的循环伏安曲线如图 1 所示。其中, a 图为不同反应温度 (120, 140, 160 °C) 下, 经过煅烧后制得的电极材料的循环伏安曲线; b 图为反应温度为 140 °C 时, 所制电极材料在煅烧前后的循环伏安曲线对比图。



a) 反应温度对电极材料性能的影响



b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在煅烧前后的性能对比

图 1 电极材料的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of the electrode material

由图 1a 可以看出, 在 120, 160 °C 下制得的电极材料, 其循环伏安图在实验电压窗口内表现出较弱的氧化还原峰。在 140 °C 下制得的电极材料, 氧化还原峰较明显, 氧化峰出现在 -0.3 V 左右, 还原峰出现在 -1.2 V 左右, 其法拉第赝电容特征最为明显<sup>[3]</sup>。这表明, 反应温度对产物的氧化还原反应活性有一定的影响, 进而影响其电容行为。从图 1b 中的循环伏安曲线可以清晰观察到, 在 140 °C 下制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料, 在煅烧之后的氧化还原峰峰形明显强于煅烧之前的, 且对应的峰电流也比煅烧前有显著提高。这表明, 煅烧处理能有效提高所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的赝电容性能, 这是因为煅烧过程能够除掉残留的杂元素如碳、氮及结晶水, 促进及巩固活性物相形成。

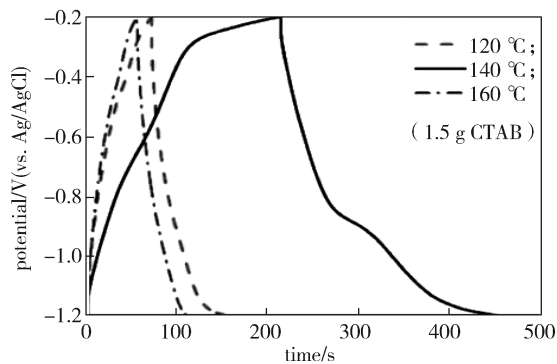
### 3.2 恒电流充放电测试

#### 3.2.1 充放电电流密度为 1 A/g 时

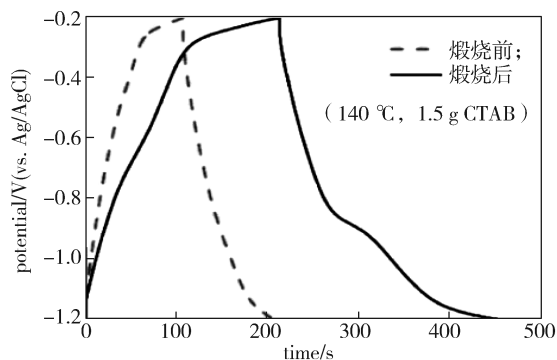
在电位范围为 -1.2 ~ -0.2 V (vs. Ag/AgCl), 对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料进行充放电测试, 充放电电流密度为 1 A/g 时, 测试结果如图 2 所示。其中图 2a 为不同反应温度 (120, 140, 160 °C) 下, 经过煅烧后制得的电极材料的恒电流充放电曲线; 图 2b 为反应温度 140 °C 时所制电极材料在煅烧前后的恒电流充放电曲线对比图。

由图 2a 可知, 在 120, 160 °C 下制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料表现出相似的充放电行为, 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, 同时包含一定的法拉第赝电容行为。在 140 °C 下制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料表现出含有一定电压平台的类等腰三角形的充放电曲线。结合图 1 可知, 该电极材料表现出较强的法拉第赝电容特征。

从图 2b 可以清晰观察到, 在 140 °C 下制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料, 在煅烧后的充放电行为明显优于煅烧前的, 充放电时间最长达 450 s, 且充放电电压平台更加明显。由此进一步验证了煅烧处理能有效提高所制材料的赝电容性能。



a) 反应温度对电极材料性能的影响



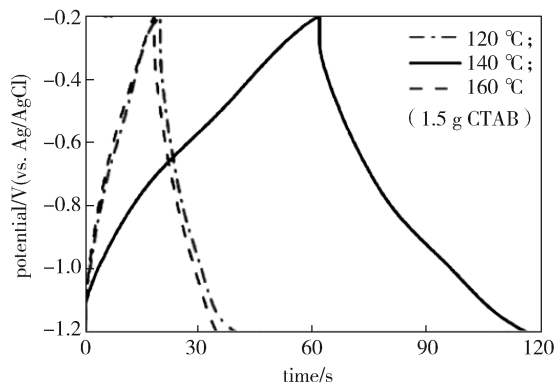
b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料在煅烧前后的性能对比

图 2 电流密度为 1 A/g 时的恒电流充放电曲线

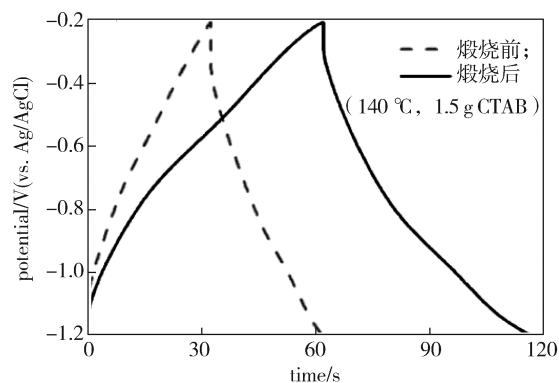
Fig. 2 GCD curves at the scan rate of 1 A/g

### 3.2.2 充放电电流密度为 2 A/g 时

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料在电位范围为 -1.2~-0.2 V (vs. Ag/AgCl), 充放电电流密度为 2 A/g 下的充放电测试结果。



a) 反应温度对电极材料性能的影响



b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料在煅烧前后的性能对比

图 3 电流密度为 2 A/g 时的恒电流充放电曲线

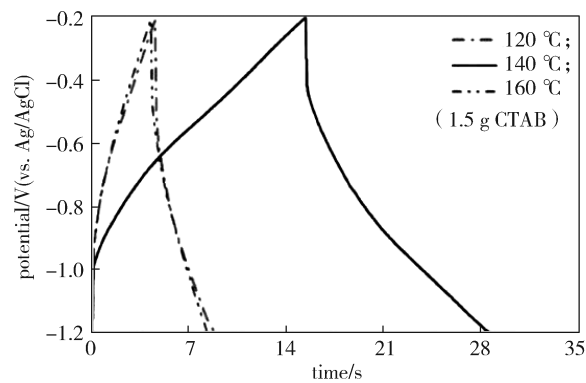
Fig. 3 GCD curves at the scan rate of 2 A/g

由图 3a 可知, 在电流密度为 2 A/g 下进行的恒电流充放电测试中, 反应温度为 140 °C 时所制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料的充放电性能最好, 充放电时间最长达 115 s, 但较电流密度为 1 A/g 时的充放电性能有所降低。从图 3 b 可以看出, 在 140 °C 下制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料经煅烧后, 充放电时间比煅烧前的显著延长。

### 3.2.3 充放电电流密度为 5 A/g 时

本研究还探讨了在较大充放电电流密度 (5 A/g) 下, 电位范围为 -1.2~-0.2 V (vs. Ag/AgCl),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料的充放电行为, 结果如图 4 所示。

由图 4a 可知, 在电流密度为 5 A/g 下进行的恒电流充放电测试中, 反应温度为 140 °C 时所制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料的充放电时间最长, 约 29 s, 但较电流密度为 1 A/g 和 2 A/g 时的充放电时间 (分别为 450 s 和 115 s) 显著缩短。从图 4 b 可以看出, 在 140 °C 下制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料, 经煅烧后的充放电时间比煅烧前明显延长。



a) 反应温度对电极材料性能的影响



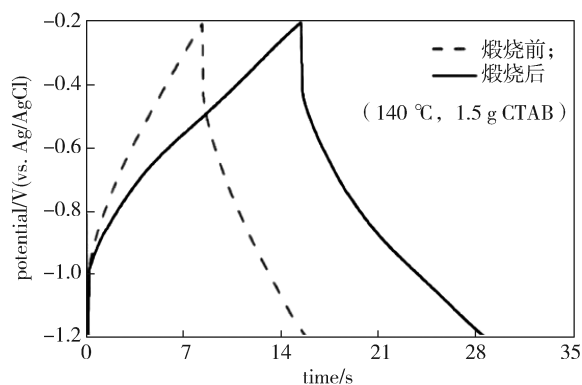
b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在煅烧前后的性能对比

图 4 电流密度为 5 A/g 时的恒电流充放电曲线

Fig. 4 GCD curves at the scan rate of 5 A/g

### 3.3 比电容的计算

根据恒电流充放电曲线和电极活性物质 (即 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 质量, 计算电极的比电容, 公式为

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

式中:  $I$  为充放电电流, A;

$\Delta t$  为充放电时间, s;

$m$  为电极材料中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的实际质量, g;

$\Delta U$  为充放电的电压范围, V。

根据式 (1) 计算 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在不同电流密度 (1, 2, 5 A/g) 下的比电容, 结果如表 1 所示。

表 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的比电容Table 1 Specific capacitance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrode material

反应温度 / °C	比电容 / (F·g <sup>-1</sup> )		
	1 A·g <sup>-1</sup>	2 A·g <sup>-1</sup>	5 A·g <sup>-1</sup>
120	151.7	80.1	43.8
140	420.5	230.0	142.5
160	110.0	69.5	41.1

由表 1 可知, 随着电流密度的增加, 电极材料的比电容逐渐减小。这是电极材料普遍存在的现象。随着电流密度的增大, 电极表面电化学反应的速率逐渐落后于电子传输速度, 电子不断在电极表面积累, 电化学极化增大; 与此同时, 电极 / 电解液界面吸附大量电解质离子, 导致界面处电解液离子浓度迅速下降, 浓差极化增大。由于电极极化的增大, 造成容量损失, 故而比电容减小。此外, 反应温度为 140 °C 时所制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料, 在各电流密度下 (1, 2, 5 A/g) 的比电容依次为 420.5, 230.0, 142.5 F/g, 比 120, 160 °C 温度下所制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的比电容

均大。这表明反应温度对电极材料的电容性能有较大的影响。这可能是因为反应温度影响了材料的晶型、微观结构和尺寸, 进而影响了电容性能。

反应温度为 140 °C 时所制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料, 经煅烧处理前后的比电容由式 (1) 进行计算, 结果如表 2 所示。

表 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料煅烧前后的比电容Table 2 Specific capacitance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrode material before and after calcination

处理方式	比电容 / (F·g <sup>-1</sup> )		
	1 A·g <sup>-1</sup>	2 A·g <sup>-1</sup>	5 A·g <sup>-1</sup>
煅烧前	202.5	123.0	78.0
煅烧后	420.5	230.0	142.5

由表 2 可知, 电极材料煅烧前, 其比电容较低, 煅烧后, 比电容增大, 大约为煅烧前的两倍。由此可见煅烧过程显著提高了电极材料的比电容。适当温度的煅烧过程可以促进残留有机分子的碳化、巩固晶型、提高导电性, 进而影响电容性能。

综上所述, 随着放电电流密度的增加, 本研究所制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的比电容会逐渐减小。在反应温度为 140 °C 下制备的电极材料的电容性能比 120, 160 °C 的要好。此外, 电极材料经煅烧后, 其电容性能比煅烧前的显著提升。

### 3.4 物理表征及分析

本研究对具有最佳比电容性能的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料进行了 X 射线衍射分析及扫描电子显微镜分析, 以确定其物相成分及微观形貌。

在 140 °C 反应温度下制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料, 在马弗炉中 300 °C 煅烧 3 h 后, 进行 X 射线衍射分析及扫描电子显微镜分析, 所得结果如图 5~6 所示。

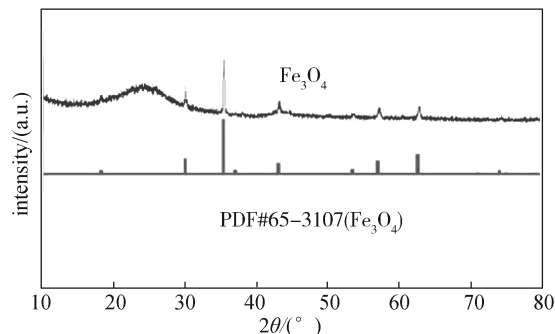


图 5 性能最佳电极材料的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of the as-prepared sample with optimal performance

由图 5 可知, 在 140 °C 下所制备的电极材料经

过马弗炉煅烧后,其活性物质与标准卡片 PDF#65-3107 完美匹配,归属为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  物相。

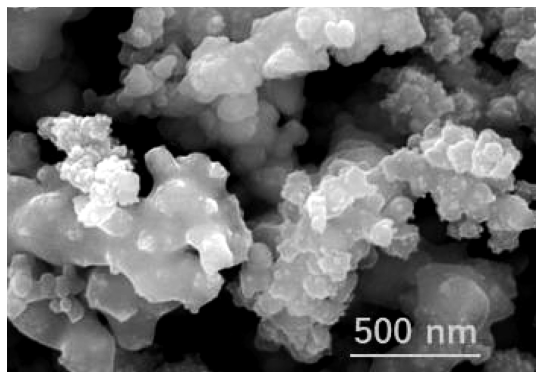


图6 性能最佳电极材料的SEM图

Fig. 6 SEM picture of the as-prepared sample with optimal performance

由图6可知,在140℃下所制备的电极材料经过马弗炉煅烧后,所得材料主要表现出不规则的颗粒状微观形貌,有团聚现象,颗粒直径不均一,大小约为20~90 nm。

## 4 结论

本研究采用微乳液法与溶剂热法相结合制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,并在一定条件下制得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料,研究反应温度、煅烧处理对其电容性能的影响,得出结论如下。

1) 在CTAB用量为1.5 g、反应温度为140℃时所制得的电极材料具有最大的比电容。

2) 当电流密度分别为1, 2, 5 A/g时,未经煅烧时电极材料的比电容分别为202.5, 123.0, 78.0 F/g。电极材料的比电容随电流密度的增大而迅速减小。

3) 经煅烧后,电极材料在3种电流密度下的比电容分别能够提高至420.5, 230.0, 142.5 F/g。煅烧处理能有效提高电极材料的赝电容性能。

## 参考文献:

[1] 米宏伟,朱培洋,刘剑洪.电化学电容器电极材料的研究进展[J].材料导报,2013,27(13):36-41.  
MI Hongwei, ZHU Peiyang, LIU Jianhong. Research Progress on Electrode Materials of Electrochemical Capacitors[J]. Materials Review, 2013, 27(13): 36-41.

[2] 邵强,林正峰,刘庆琪,等.二氧化钨/石墨烯复合

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  $\text{RuO}_2$ /Graphene Composites as the Supercapacitor[J]. Micronanoelectronic Technology, 2013, 50(6): 347-352, 359.

[3] MUTHURASU A, MARUTHAPANDIAN V, KIM H Y. Metal-Organic Framework Derived  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /MoS<sub>2</sub> Heterostructure for Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction and Hydrogen Evolution Reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248: 202-210.

[4] ZHAO Y, CHEN Y, LIU Q Q, et al. Construction of Cobaltous Oxide/Nickel-Iron Oxide Electrodes with Great Cycle Stability and High Energy Density for Advanced Asymmetry Supercapacitor[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(24): 21219-21228.

[5] 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].材料科学与工程学报,2019,37(5):794-800.

YANG Yixun, XIAO Xuechun, WANG Yude. Preparation and Electrochemical Performances of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /Graphene Oxide Composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(5): 794-800.

[6] 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.

[7] BARM I A A M, MOOSAVIAN M A, AGHAZADEH M, et al. One-Pot EPD/ECD Fabrication of High-Performance Binder-Free Nanocomposite Based on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles/Porous Graphene Sheets for Supercapacitor Applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(22): 19569-19586.

[8] 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.

[9] 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticle and Its Electrochemical Performance in Supercapacitor[D].

- Changsha: Central South University, 2013.
- [10] 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.
- JIANG Hongliang, LI Fuzhi, ZHANG Dan, et al. Preparation and Capacitive Properties of an Iron-Based Composite Material[J]. Packaging Journal, 2021, 13(4): 49–55.
- [11] 朱脉勇, 陈 齐, 童文杰, 等. 四氧化三铁纳米材料的制备与应用 [J]. 化学进展, 2017, 29(11): 1366–1394.
- ZHU Yongzhu, CHEN Qi, TONG Wenjie, et al. Preparation and Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanomaterials[J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(11): 1366–1394.
- [12] 于文广, 张同来, 乔小晶, 等. 不同形貌 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的氧化沉淀法制备与表征 [J]. 无机化学学报, 2006, 22(7): 1263–1268.
- YU Wenguang, ZHANG Tonglai, QIAO Xiaojing, et al. Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles with Various Morphologies by one Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(7): 1263–1268.
- [13] 李发伸, 王 涛, 王 颖. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒及与共沉淀法制备该样品的比较 [J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3100–3105.
- LI Fashen, WANG Tao, WANG Ying. Method for Fabricating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Its Comparison with Coprecipitation Method[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(7): 3100–3105.
- [14] 陈 洁, 黄可龙, 刘素琴. 球形纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及超级电容性能研究 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 621–626.
- CHEN Jie, HUANG Kelong, LIU Suqin. Preparation and Capacitance Performance of Nanosized Spherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(4): 621–626.
- [15] 周 洁, 马 明, 张 宇, 等. 不同尺寸 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性颗粒的制备和表征 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2005, 35(4): 615–618.
- ZHOU Jie, MA Ming, ZHANG Yu, et al. Synthesis and Characterization of Magnetite Particles with Different Diameters[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2005, 35(4): 615–618.
- [16] ZHANG D, TONG Z W, LI S Z, et al. Fabrication and Characterization of Hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanospheres in a Microemulsion[J]. Materials Letters, 2008, 62(24): 4053–4055.

(责任编辑: 李玉华)

## Preparation and Capacitive Performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrode Material

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

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

**Abstract:** In order to improve the capacitance of electrode materials, ferroferric oxide particles for making Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrode material were prepared by microemulsion method combining solvothermal method, and the effects of reaction temperature and calcination on the capacitance properties were studied. Results showed the capacitance of electrode materials prepared at 140 °C was much better than the ones prepared at 120 °C and 160 °C. Calcination was proved to be beneficial for the capacitance performance of the ferroferric oxide electrode. The electrode obtained at the reaction temperature of 140 °C with subsequent calcination sustained better capacitance performances. When the current density was 1, 2, 5 A/g, the specific capacitance could reach 420.5, 230.0, 142.5 F/g, respectively.

**Keywords:** capacitance; ferroferric oxide; calcination process

# 稿 约

《包装学报》(ISSN 1674-7100, CN 43-1499/TB)是由湖南工业大学主办、国内外公开发行人、具有国际视野的包装行业学术型期刊(双月刊)。本刊立足学术研究,及时和刊发包装科技领域的新技术、新成果,促进包装科技进步与交流,繁荣包装文化,搭建包装产学研结合的桥梁,推动我国包装产业可持续发展和包装工业科技进步。

《包装学报》将坚持质量第一的办刊原则,热忱欢迎行业专家、学者将内容新颖、有独立见解的高质量原创性论文投往本刊。本刊特色栏目有:绿色包装与包装安全,常设栏目有:新材料·新技术·新工艺、包装印刷与印后加工、包装结构与货架寿命、运输包装与物流、包装设备与自动化。

## 投稿须知

### 1 论文题名、作者姓名、作者单位名、摘要、关键词

文稿须包括中英文题名、作者姓名、单位名、单位所在城市名及邮政编码、摘要、关键词。中文题名一般不超过20个汉字。英文题名应与中文题名含义一致,开头不用定冠词。论文摘要一般为300字左右,采用第三人称写法,不要使用“本文”“作者”等作为主语,避免出现图表、公式和参考文献序号等。英文摘要应与中文摘要文意一致。中文关键词一般为3~8个,选词要规范,应尽量从汉语主题词表中选取,英文关键词应与中文关键词一一对应,不能采用英文缩写。

### 2 正文

正文篇幅一般为5 000~8 000字,包括简短引言、论述分析、结果和结论等内容。文中出现的外文缩写除公知公用的外,首次出现时一律应标有英文全称。

文中图/表应有自明性,且随文出现。图/表要有中英文的图/表序和名,图中文字、符号、坐标中的标值和标值线必须清晰,出现的数值都应标有明确的量与单位(无量纲除外)。文中有关的量与单位必须符合国家和国际标准。正文章节编号采用三级标题顶格排序,论文层次序号形如1,1.1,1.1.1排序,引言不排序。

### 3 参考文献

参考文献应在文中确切引用的专著、期刊文章、论文集文章、学位论文、报告、报纸文章、国家(国际)标准、专利、电子文献等,按文中引用的先后顺序编号,且应在文中相应的地方标示。每篇论文的参考文献不应少于15条,并要求中文文献有相应的英译,所引用的期刊文献一般应为近5年所发表的。

文献中,作者不超过3位时,全部列出;超过3位时,只列前3位,中文后加“等”,英文后加“et al”。作者姓名不论是外文还是汉语拼音一律姓在前、名在后(外文姓不可缩写且均应大写,名可缩写并省略缩写点“.”)。

### 4 作者简介、基金项目

作者简介包括姓名、出生年份、性别、籍贯、职称、最后学位(或在读学历)及主要研究方向。如果论文涉及的是有关基金项目的研究内容,须注明基金或资助机构的名称、项目编号,交稿时需附交项目批准文件复印件或电子文档。

作者投稿时请注明联系电话和电子邮箱。本刊对来稿有修改权。论文出版后将向国内外文献检索机构报送上网,届时将不再通知作者。

来稿文责自负,要遵守职业道德,如摘引他人作品,务请在参考文献中予以著录。署名的作者应为参与创作、对内容负责的人。所有署名作者都应对该文的署名和顺序签名认可,署名不可随意变更。

联系地址:湖南省株洲市天元区泰山路湖南工业大学期刊社

邮政编码:412007

电 话:0731-22183037

电子邮箱:baozhuangxuebao@163.com

网 址: <http://journals.hut.edu.cn:6688/bz/ch/index.aspx>