

Synthesis and Electrochemical Performance of CeO₂/Fe₂O₃ Composite

Hang Zhang, Jing Xu, Yan Ding, Jinsheng Lai, Lijuan Xia, Mengmeng Li, Lei Wang*, Shengliang Zhong

College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi
Email: *wangleifly2006@126.com

Received: Aug. 15th, 2018; accepted: Aug. 31st, 2018; published: Sep. 7th, 2018

Abstract

In this work, tower shape-bipyramid CeO₂/Fe₂O₃ composite materials were successfully prepared through a chemical co-precipitation method using Ce(NO₃)₃·6H₂O and K₄[Fe(CN)₆·3H₂O] as raw materials and deionized water as solvent. The effects of reaction temperature and reaction time on the morphology of the product were investigated. CeO₂/Fe₂O₃ composite materials used as electrode materials for supercapacitor, were also detected through electrochemical performance tests. Electrochemical performance of CeO₂/Fe₂O₃ composite materials in 2 mol/L KOH electrolyte was studied by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As electrode material, the operating voltage of CeO₂/Fe₂O₃ composite materials is 0.18 - 0.45 V (vs. SCE). Its specific capacitance is 332.9 F/g at sweep speed of 1 mV/s.

Keywords

CeO₂/Fe₂O₃ Composite, Rare Earth, Supercapacitor

CeO₂/Fe₂O₃复合材料的合成及其电化学性能研究

张航, 徐婧, 丁燕, 赖金盛, 夏丽娟, 李梦梦, 王雷*, 钟声亮

江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌
Email: *wangleifly2006@126.com

收稿日期: 2018年8月15日; 录用日期: 2018年8月31日; 发布日期: 2018年9月7日

摘要

以Ce(NO₃)₃·6H₂O和K₄[Fe(CN)₆·3H₂O为原料、去离子水为溶剂, 通过沉淀法成功地制备出了松塔双锥形*通讯作者。

文章引用: 张航, 徐婧, 丁燕, 赖金盛, 夏丽娟, 李梦梦, 王雷, 钟声亮. CeO₂/Fe₂O₃ 复合材料的合成及其电化学性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(9): 905-916. DOI: 10.12677/ms.2018.89106

前驱体,在500℃空气氛围中煅烧4 h后得到CeO₂/Fe₂O₃复合材料,同时考察了物料比、反应温度和反应时间对产物形貌的影响。运用X-射线衍射仪(XRD)、热分析(TG)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等技术对产物的形貌和结构进行表征,通过循环伏安和恒电流充放电测试研究了CeO₂/Fe₂O₃复合材料作为超级电容器电极材料的性能。在2 mol/L KOH溶液中,电位窗口0.18~0.45 V (vs. SCE)时,CeO₂/Fe₂O₃作为电极材料表现出良好的比电容,在扫速为1 mV/s时,其比电容可达到332.9 F/g。

关键词

CeO₂/Fe₂O₃复合材料, 稀土, 超级电容器

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于化石燃料的耗尽和环境污染的增加,人类迫切需要绿色、高效、清洁和可持续的能源来满足生产生活等各方面的需求,但是发展环境友好型的能源离不开能源转换和存储相关的新技术,比如电池、燃料电池、水分解以及电化学超级电容器(ES)等[1]。其中,超级电容器[2]与其他常规电池和电子设备相比具有高功率,高能量密度,循环寿命长,充放电速率高等特征。电极材料的性质是决定电容器能量密度、功率密度等电化学性能的关键因素。其中,金属氧化物赅电容器电极材料存在赅电容效应[3]:充放电过程中,在电极-电解液表面欠电位沉积的材料可以发生高度可逆的化学吸附脱附(如聚苯胺,聚吡咯等聚合物)和氧化还原反应(如氧化镍,氧化锰等金属氧化物),从而在电极之间产生电位差。赅电容器因工作原理的特殊性,其存储电荷的能力较双电层电容器相比高10~100倍。这种大比容量特性可以使得电容器小型化变得更加容易,因此越来越多的研究转向了赅电容器。如Qiu Jiang [4]制备出的RuO₂全赅电容电极循环2000次充放电后仍可保持86%的比电容,但RuO₂价格昂贵。因此,寻找其他金属氧化物代替品显得尤为重要。

由于不完全的4f壳,稀土金属的三价和二价离子提供了非常有趣的光学和磁性性质[5]。二氧化铈(CeO₂)是一种重要的稀土化合物,Ce [6]是一种基态价态为4f¹5d¹6s²的稀土元素,是自然界最丰富,价格最低廉的稀土元素,它不仅可以像其他镧系金属一样损失一个5d和两个6s电子形成稳定的Ce³⁺,而且还可以失去一个额外的4f电子产生4f空态,从而产生稳定的Ce⁴⁺。CeO₂中Ce³⁺和Ce⁴⁺之间相互转换的能力使得其是一种良好的氧化还原材料,可以应用于超级电容器[7]。尽管CeO₂具有良好的氧化还原特性,但其结构稳定性差,当Ce⁴⁺还原为Ce³⁺时,其晶格总是膨胀[8]。因此,它不能单独用于电极材料,为了同时满足高性能超级电容器的要求,同时具有良好的电容性能,倍率性能,能量密度和循环稳定性,必须将CeO₂与碳材料或其他金属氧化物复合[9]。

在各种过渡金属氧化物中,尤其是赤铁矿(α -Fe₂O₃) [10]被发现在可再充电电池,超级电容器,气体传感器,光催化应用,场效应晶体管等的各种应用中是有前景的材料。Fe₂O₃是一种很有前途的电极材料,因为其成本低,易于获得,环保和耐腐蚀。推测Fe₂O₃和CeO₂的结合可以提高催化剂的活性和氧化还原稳定性,从而提高电化学超级电容器的应用性能。然而,据我们所知,CeO₂/Fe₂O₃复合纳米粒子作为高性能超级电容器材料的报道迄今为止是有限的。

鉴于此,本文以六水合硝酸铈Ce(NO₃)₃·6H₂O和六氰合亚铁酸钾K₄[Fe(CN)₆·3H₂O]为原料,水为溶

剂, 通过共沉淀法成功制备复合金属氧化物前驱体, 将其在 500℃空气氛围下煅烧 4 h, 得到具有微米松塔双锥形貌 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料, 通过 SEM、TEM 和 XRD 等对其形貌及结构进行分析, 并研究了复合材料作为超级电容器电极材料性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司); 六氰合亚铁酸钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)。

使用具有 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda = 1.54178$)的 Rigaku X 射线衍射仪进行 X 射线粉末衍射(XRD)。扫描电子显微镜与能量色散 X 射线光谱(SEM-EDX, 日立 S-3400)相结合。用 Diamond TG/DTA 热分析仪, 在室温至 800℃的空气中以 10℃/min 的恒定加热速率进行热重分析(TGA)。在电化学工作站(CHI760E, 上海辰华仪器公司)测试材料的电化学性能。

2.2. 实验方法

制备 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料: 1 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 25 mL 去离子水中得到 A 溶液; 1 mmol $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 25 mL 去离子水中得到 B 溶液; 将 A 溶液缓慢注入到 B 溶液中, 室温($\sim 32^\circ\text{C}$)下通过磁力搅拌 1 h 后, 离心收集沉淀物, 用去离子水和乙醇交替洗涤三次。然后将所得产物在 60℃真空干燥箱中干燥一晚上, 最后将样品在 500℃空气氛围中煅烧 4 h, 得到最终产物 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料。

制备 CeO_2 和 Fe_2O_3 : 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 500℃空气氛围中煅烧 4 h 得到 CeO_2 ; 将 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 500℃空气氛围中煅烧 4 h 得到 Fe_2O_3 。

2.2. 电极制备与电化学性能测试

将所制备好的样品、乙炔黑和 PTFE 乳液(Polytetrafluoroethylene, PTFE, $w = 60\%$)按质量比为 8:1:1 混合后, 加入适量无水乙醇超声 10 分钟, 80℃烘干, 做成片状烘干后截取 1.4 mg 的电极片, 然后在 10 Mpa 的压力下压制在镍网集流体上, 再把制好的电极片在电解液(2 mol/L 的 KOH)中进行活化。采用三电极系统, 以制备好的电极片为工作电极、镍网为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极, 窗口电压 0.18~0.45 V, 在电化学工作站上测试材料的电化学性能。

3. 结果与讨论

扫描电子显微镜(SEM)分析

为了研究反应参数对产物形态的影响, 进行了一系列对照实验, 对其形貌演化进行了系统研究。首先, 通过固定其他反应条件, 研究反应时间对产物形貌的影响。图 1 是不同反应时间所得前驱体的 SEM 图。反应时间为 0 min 时(图 1(a)), 所得样品由单层多面体组成, 其粒径约为 22 μm , 结合 Fe_2O_3 的扫描图(图 2(c))可知该多面体可能是 Fe^{2+} 的配合物, 随着反应时间的增加, 单层多面体逐渐趋于松塔状堆; 当反应时间达 10 min 时(图 1(b)), 产物形貌为数层多面体堆积的松塔状, 长约 5 μm ; 当反应时间为 30 min 时(图 1(c)), 可以看到松塔双锥的生长方向主要发生在腰部和顶部, 另外堆积颗粒较小, 结合 CeO_2 的扫描图(图 2(a)), 小颗粒堆积物可能是 Ce^{3+} 的配合物, 其长约 17 μm , 宽约 9 μm ; 当反应进行到 1 h 时(图 1(d))形成了完整的松塔双锥形貌, 其长约为 22 μm , 宽约 10 μm 。由上述分析可知: 随着反应时间的增加, Ce^{3+} 的配合物逐渐在多面体 Fe^{2+} 的配合物上堆积, 样品尺寸不断增大, 最终在反应 1 h 后形成具有松塔双锥形貌前驱体, 说明反应时间对松塔状锥形貌的形成有很大影响, 且最适宜的反应时间为 1 h。

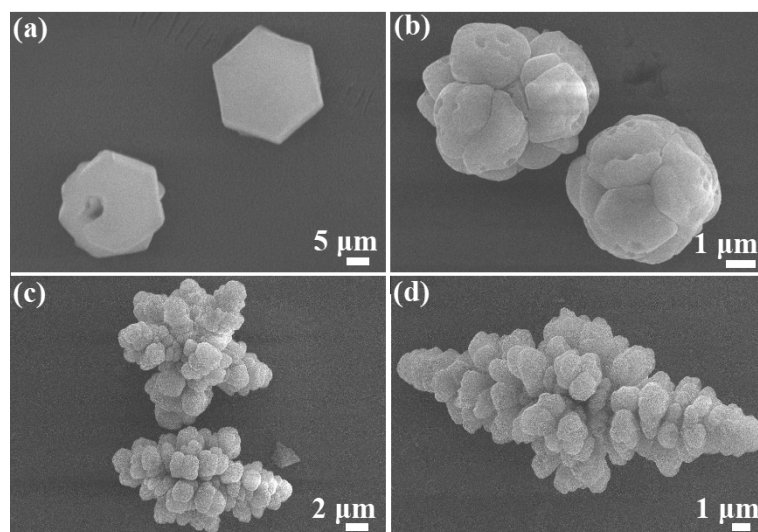


Figure 1. SEM images of the precursor obtained with the molar ratio of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 1:1 at the reaction temperature of 32°C for different reaction time: (a) 0 min (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min

图 1. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1, 反应温度为 32°C , 不同反应时间下所得前驱体的 SEM 图: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min

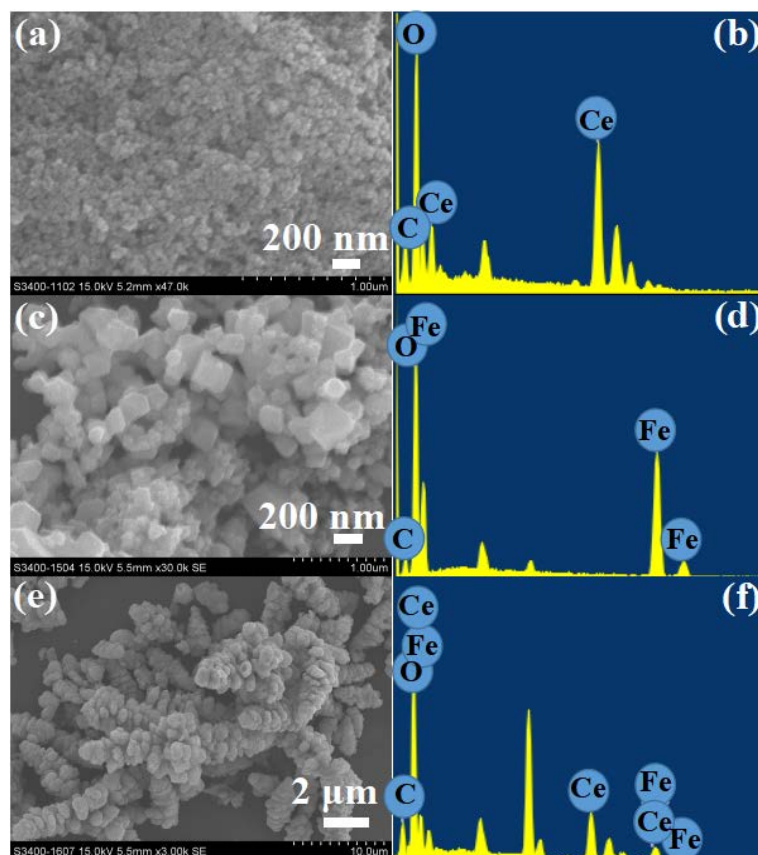


Figure 2. (a) and (b): SEM and EDX of CeO_2 ; (c) and (d): SEM and EDX of Fe_2O_3 ; (e) and (f): SEM and EDX of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Composite material

图 2. (a)和(b): CeO_2 的 SEM 图及 EDX 图; (c)和(d): Fe_2O_3 的 SEM 图及 EDX 图; (e)和(f): 双塔梭状 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的 SEM 图及 EDX 图

我们还研究了反应物摩尔比对产物形貌的影响,如图3所示,当 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{Fe}^{2+})$ 为2:1时(图3(a)),产物由大量的双锥花状组成,其长约为 $5\ \mu\text{m}$,宽约为 $3\ \mu\text{m}$,说明当 $n(\text{Ce}^{3+})$ 过多可能会抑制 Ce^{3+} 的配合物在 Fe^{2+} 的配合物上的堆积,从而抑制松塔形貌的形成;当 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{Fe}^{2+})$ 为1:1(图3(b))的时候,产物形貌多数为完整的塔状双锥形,其长约为 $8\sim 12\ \mu\text{m}$,宽约为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$;当 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{Fe}^{2+})$ 为1:3(图3(c))时,松塔单向生长,形貌生长不完全,其长约为 $20\ \mu\text{m}$,宽约为 $2\sim 13\ \mu\text{m}$,说明当 $n(\text{Fe}^{2+})$ 过多时会限制双锥松塔形貌的形成;当 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{Fe}^{2+})$ 为1:5(图3(d))时,形貌大多数为不规则松塔状和少量双锥花状,其长为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$,宽为 $1.5\sim 3\ \mu\text{m}$,从而说明当 $n(\text{Fe}^{2+})$ 过多时不仅会抑制松塔双锥的形成,而且会影响 Ce^{3+} 的配合物在 Fe^{2+} 的配合物上的堆积。由上述可知:最适物料比为1:1,当 $n(\text{Ce}^{3+})$ 和 $n(\text{Fe}^{2+})$ 过多时都会影响前驱体松塔双锥形貌的形成。

另外,如图4是控制其他反应条件不变,在不同反应温度下产物的形貌扫描图。图4(a)为在室温(32°C)条件下反应一小时得到前驱体扫描图,可以看到已经形成较均匀的松塔双锥形貌,其长约为 $15\ \mu\text{m}$,宽约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$;在 40°C 水浴温度下反应得到的存在较少不完整的双锥形貌,少量完整松塔双锥形貌,其长约 $11\sim 17\ \mu\text{m}$,宽约 $2\sim 9\ \mu\text{m}$;当在水浴 50°C 反应一小时后得到的是较多不完整的双锥形貌,较少完整形貌,长约 $8\sim 14\ \mu\text{m}$,宽约 $2\sim 4\ \mu\text{m}$,当反应温度升高至水浴 60°C 时,样品形貌几乎为不完整的松塔状,长约 $8\sim 15\ \mu\text{m}$,宽约 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 。由上述数据可知:随着反应温度升高,样品形貌由完整的松塔双锥变为不完整松塔双锥,这可能是由于温度的升高造成 $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 堆积形成的配合物容易分解而出现不完整的松塔双锥形貌。因此,最合适的反应温度为室温(32°C)。

由此,通过对比反应时间、反应比例和反应温度对产物形貌的影响,最终确定获得最佳形貌的条件为:反应物比例为1:1,在室温(32°C)下反应1 h,在该条件下得到的产物为典型样品的前驱体。

图5的(a)、(b)和(c)、(d)分别是前驱体和煅烧后的 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的电镜扫描图。从图(a)和(b)中可以明显看出前驱体样品的形貌呈松塔状,外侧有尖锐的棱,形貌较为均匀,梭状结构较为稳定,没有发现破损颗粒,样品长宽各约为 $20\ \mu\text{m}$ 和 $12\ \mu\text{m}$,没有观察到有孔道结构。在空气氛围, 500°C 煅烧4 h得到的 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料仍为塔状形貌,颗粒长 $16\ \mu\text{m}$,宽 $9\ \mu\text{m}$,粒径较前驱体减小,从图5(c)和图5(d)

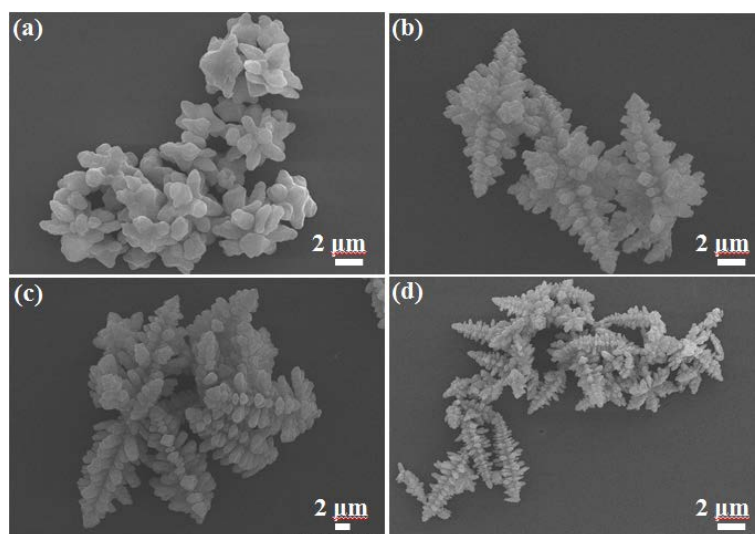


Figure 3. SEM images of the precursor obtained at the reaction temperature of 32°C for 1 h with different molar ratios of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: (a) 2:1; (b) 1:1; (c) 1:3; (d) 1:5

图3. 反应温度为 32°C ,反应时间为1 h, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不同摩尔比条件下所得前驱体的SEM图:(a) 2:1;(b) 1:1;(c) 1:3;(d) 1:5

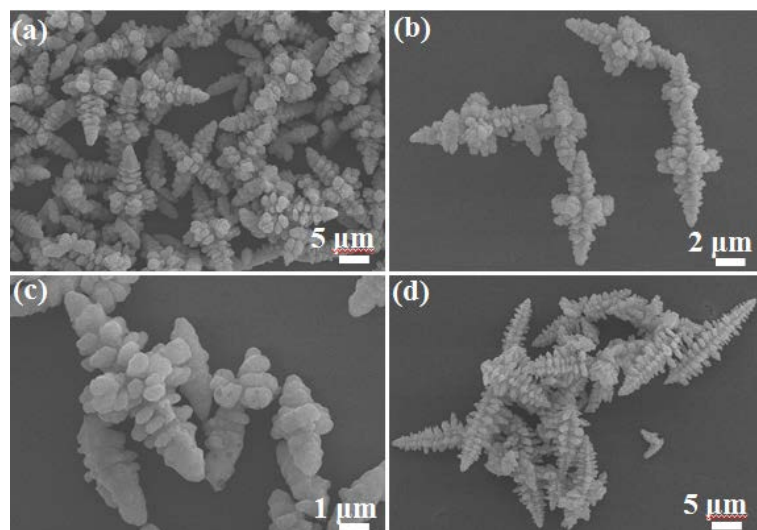


Figure 4. SEM images of the precursor obtained with the molar ratio of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 1:1 for 1 h at different reaction temperatures: (a) 32°C; (b) 40°C; (c) 50°C; (d) 60°C

图 4. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1, 反应时间为 1 h, 不同水浴温度下所得前驱体的 SEM 图: (a) 32°C; (b) 40°C; (c) 50°C; (d) 60°C

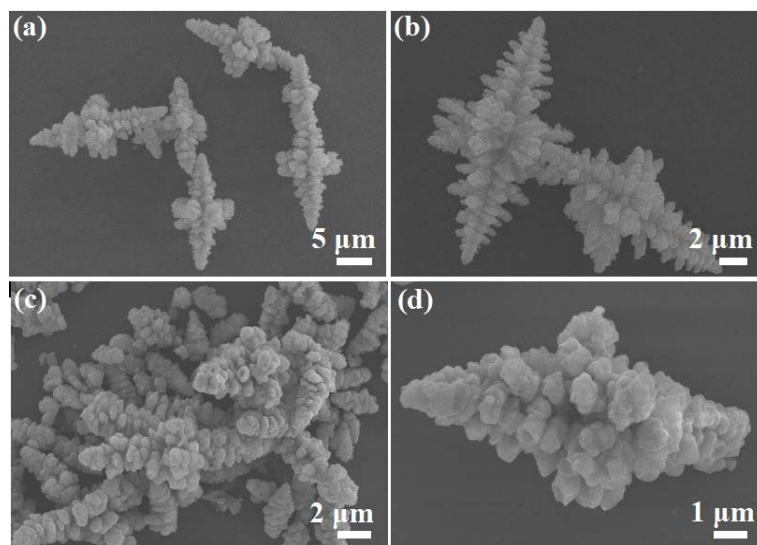


Figure 5. (a) and (b): SEM images of the precursor obtained with the molar ratio of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 1:1 for 1 h at the reaction temperature of 32°C. (c) and (d): SEM images of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ by calcination for 4 h in 500°C air atmosphere

图 5. (a)和(b): $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1, 在室温 (32°C)反应 1 h 所得前驱体的 SEM 图, (c)和(d): 500°C空气氛围中煅烧 4 h 所得 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图

可以看出 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 外侧尖锐棱消失, 有孔洞形成, 这可能是在煅烧过程中样品内部碳被消耗所造成的, 这一孔洞结构的出现可以增加样品的比表面积, 从电化学性能角度来看, 大的比表面积能够增大电极材料和电解液接触面积, 提供更多活性位点。

图 2 为 CeO_2 、 Fe_2O_3 和 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的扫描(SEM)及能谱图(EDX)。图 2(a)可以看出 CeO_2 扫

描图由不规则小颗粒组成,图2(b) CeO₂能谱图可以知道Ce和O元素的存在,其中Ce的元素含量为18.61%,O的元素含量为57.15%和C的元素含量为24.24%。从图2(c)可以知道,Fe₂O₃具有不规则六面体形貌,粒径约为10~50 nm,有颗粒团聚出现,图2(d)能谱图表明该样品由Fe和O元素,其中,Fe的元素含量为32%,O的元素含量为53.76%和C的元素含量为14.24%。图2(f)能谱图证明CeO₂/Fe₂O₃复合材料是由Ce、Fe、O和C元素组成,各元素含量分别为8.15%,4.61%,65.04%和22.19%。

图6为前驱体在空气中测得的TG曲线,该过程主要分为两阶段并且在500℃以内总的失重约为45%。第一次失重在250℃之前,失重大约为10%,主要为物理吸附水和结构水的丢失,这与反应原料中21个结晶水(1 mM Ce(NO₃)₃·6H₂O和5 mM K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O)的理论质量分数(12%)接近。第二次失重阶段在250℃~500℃,失重约为35%,这是由于有机配体(其理论质量分数为33%)的分解造成的。由上可知,在高温煅烧后,前驱体最终分解为水分子,碳、氮的氧化物,铈的氧化物及铁的氧化物,结合图7可以确定煅烧后的样品为CeO₂/Fe₂O₃复合材料。

图7是在空气氛围,500℃煅烧4 h得到的(a): CeO₂; (b): Fe₂O₃; (c): CeO₂/Fe₂O₃复合材料。从图7(a)可知,该产物的所有衍射峰都与立方相的CeO₂标准卡片(JCPDS card NO.34-0394)完全吻合,证明煅烧后完全转换成CeO₂。图7(b)中强的衍射峰有5个,分别位于30.2°、35.6°、43.3°、57.3°和62.9°处,这几处衍射峰出现的位置分别对应于Fe₂O₃的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面(PDF#39-1346) [11],证明该氧化铁材料为α-Fe₂O₃。图7(c)为CeO₂/Fe₂O₃复合材料的XRD图,其中位于28.5°、33.1°、47.5°和56.3°的4个强衍射峰(红色)分别对应立方相CeO₂的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。位于30.3°、35.7°、57.4°和63°处(蓝色)出现的衍射峰对应Fe₂O₃ (PDF#25-1402) [12]的(206)、(119)、(11 15)和(40 12)晶面,说明该样品是CeO₂和Fe₂O₃的复合材料。

一般而言,材料的比表面积、孔径和孔容对于材料的电容性质有较大的影响[13]。理论情况下,超级电容器电极材料的比容量与比表面积成正比,但实际上,超级电容器同样受孔径分布的制约。如果电极材料的孔径小于0.5 nm,会导致电解液进入困难,从而影响电荷的储存,所以只有合适的孔径才有利于提供高的比电容。为此,通过氮气吸附脱附测试来分析CeO₂/Fe₂O₃复合材料的比表面积、孔容及孔径等性质。图8为在77 K时测试的CeO₂/Fe₂O₃复合材料的吸附等温曲线及孔径分布曲线。从图8中可以看出,CeO₂/Fe₂O₃复合材料的吸附-脱附等温曲线为IV型,其中,H3型迟滞回线表明在较高的相对压力下

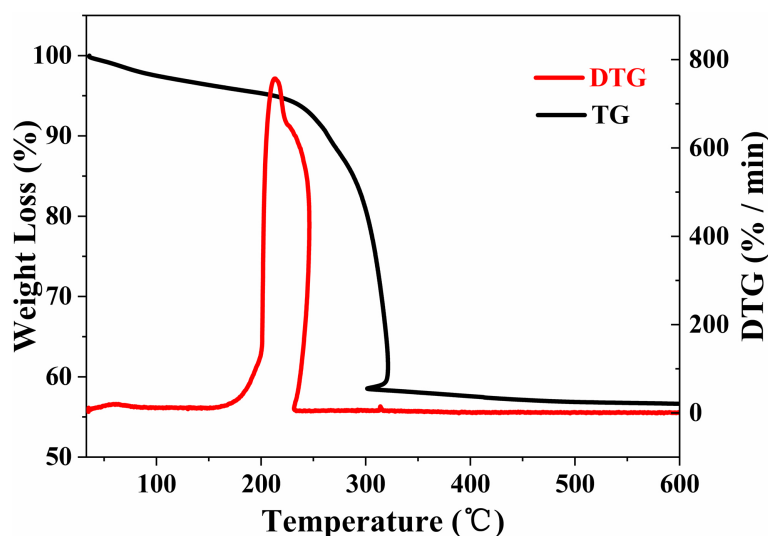


Figure 6. TG-DTG of the as-prepared precursor

图6. 典型样品前驱体的热重曲线

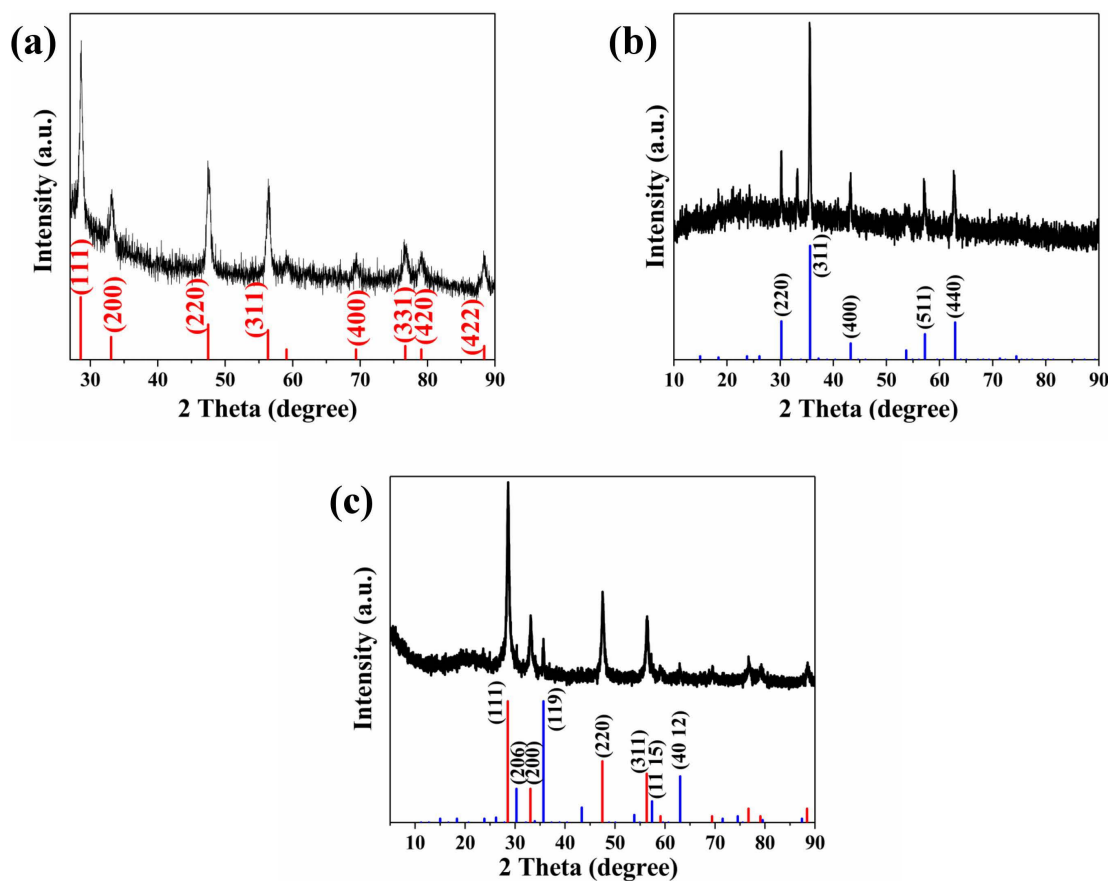


Figure 7. XRD pattern of the product obtained by calcination at 500°C for 4 h in an air atmosphere
 图 7. 在空气氛围 500°C 下煅烧 4 h 得到的产物的 XRD 图

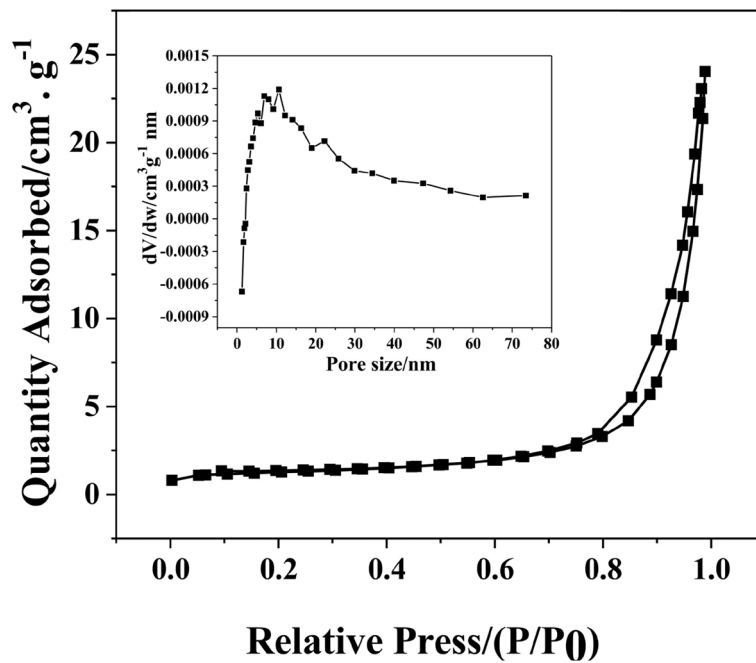


Figure 8. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of CeO₂/Fe₂O₃ composites
 图 8. CeO₂/Fe₂O₃ 复合材料的氮气吸附 - 解吸等温线

急剧毛细凝聚现象,表明这两种材料以中孔为主。在低压段,氮气吸附量平缓增加,表明在介孔的内表面上 N_2 分子量逐渐累积。在中间到高压阶段,吸附量急剧增加的同时出现明显的回滞环,表明此时中孔被毛细管凝聚 N_2 分子填充。而材料孔径的分布决定了中间相对压力处出现毛细凝聚的位置、尺寸以及范围,毛细凝聚现象向更高的压力处移动表明孔径尺寸的增加,可能是材料中存在片状粒子堆积产生的狭缝孔。 CeO_2/Fe_2O_3 复合材料在较高的 P/P_0 下出现明显的回滞环,说明复合材料主要为中孔。

表 1 列出了 CeO_2/Fe_2O_3 复合材料的比表面积、孔容及孔径。 CeO_2/Fe_2O_3 复合材料以中孔为主,其孔径分布曲线上分别在 10 nm 和 20 nm 处出现了两个孔径分布,表明样品中具有不同尺寸级别的孔道。这对电极活性物质被电解液充分地浸润具有非常重要的作用。其中孔径为 10 nm 的小中孔贡献了大部分孔容,小级别的孔道能够最大限度地增大活性物质的比表面积,增加活性物质参与法拉第反应的活性位点。较大级别的孔道则能够为电解液离子的传输提供便利的通道,改善材料的倍率性能。测试结果表明,所制备的电极材料的比表面积为 $43.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH 平均脱附孔径为 34.318 nm。

图 9(a)、图 9(b)和图 9(c)分别为纯 CeO_2 、纯 Fe_2O_3 和 CeO_2/Fe_2O_3 电极材料在不同扫描速率下的循环

Table 1. Specific surface area, pore volume and pore size of CeO_2/Fe_2O_3 composites

表 1. CeO_2/Fe_2O_3 复合材料的比表面积、孔容及孔径

名称	BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径(nm)
CeO_2/Fe_2O_3 复合材料	43.3	0.0372	34.318

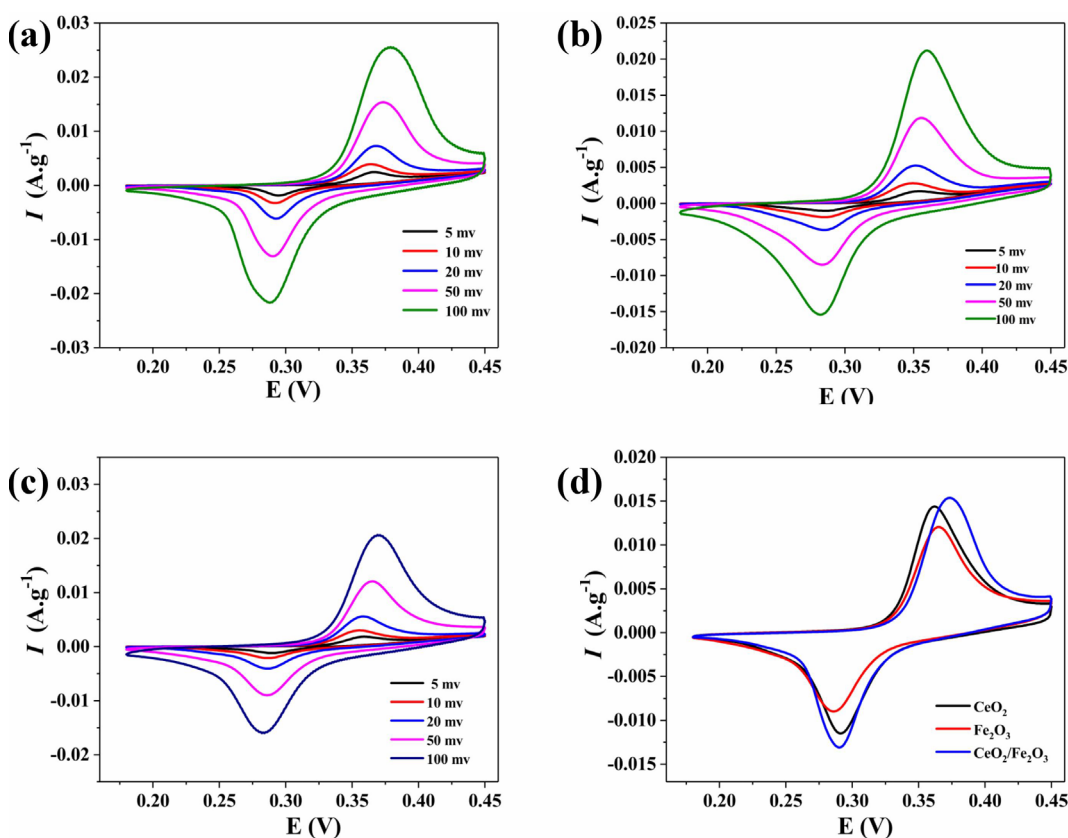
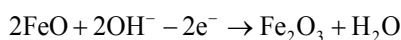
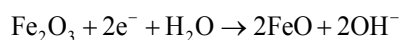
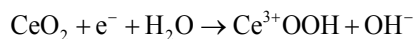


Figure 9. Cycle curves of pure CeO_2 (a), pure Fe_2O_3 (b) and CeO_2/Fe_2O_3 composites (c) at different sweep rates; (d): Cyclic voltammetry curves of pure CeO_2 , pure $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ and CeO_2/Fe_2O_3 composites at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 9. 纯 CeO_2 (a)、纯 Fe_2O_3 (b)和 CeO_2/Fe_2O_3 复合材料(c)在不同扫速下的循环曲线; (d): 纯 CeO_2 、纯 $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ 和 CeO_2/Fe_2O_3 复合材料在扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线

伏安曲线。在不同的扫描速率下，曲线的形状并没有发生明显改变，说明该复合材料具有良好的倍率特性。其归因于复合材料的介孔特征有利于电解液离子迅速的迁移。随着扫描速率的增加，CV 曲线的氧化还原峰分别向正方向和负方向移动、峰电位差不断增加，说明电极材料的极化增强、其反应过程受扩散控制。

由图 9(d)可知，在 50 mv 扫速下，复合材料中的氧化还原峰峰电流最高，其 CV 曲线面积最大，暗示该样品具有最高比电容。复合材料 CV 曲线中的氧化还原峰电流来源于 CeO_2 和 Fe_2O_3 电化学氧化还原反应。根据复合材料的结构和组成分析结果，复合材料电极反应机理大概如下：



此外，复合材料的介孔结构适于电解质离子的扩散和传输。综上所述，基于 CV 曲线特征，复合材料表现出最优的超级电容器容量特性。

恒电流充放电测试是考察活性材料超级电容器特性的重要方法。图 10(a)、图 10(b)和图 10(c)分别是

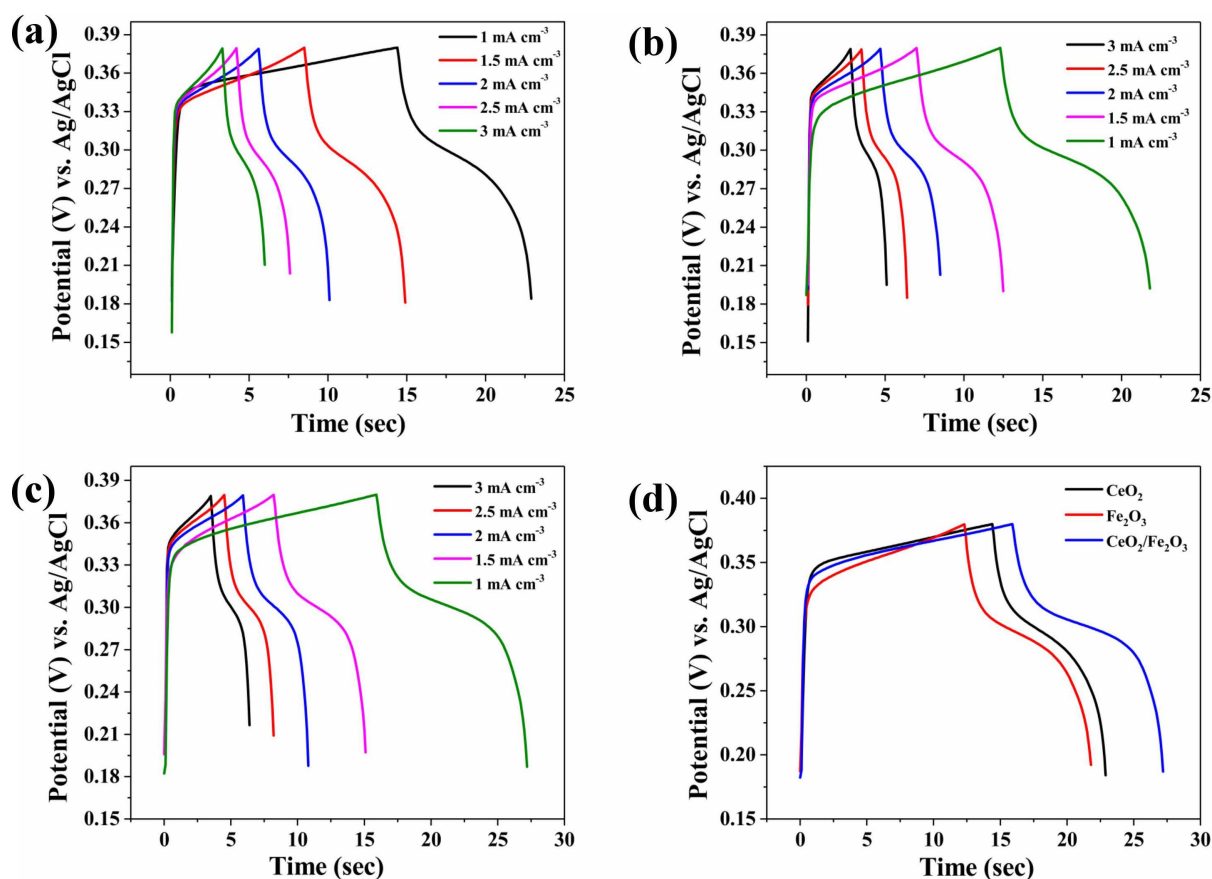


Figure 10. Charge and discharge curves of CeO_2 (a), Fe_2O_3 (b) and $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composites (c) at different current densities; (d): charge-discharge curves of pure CeO_2 , pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composites at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

图 10. CeO_2 (a)、 Fe_2O_3 (b)和 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料(c)在不同电流密度下的充放电曲线;(d):纯 CeO_2 、纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电曲线

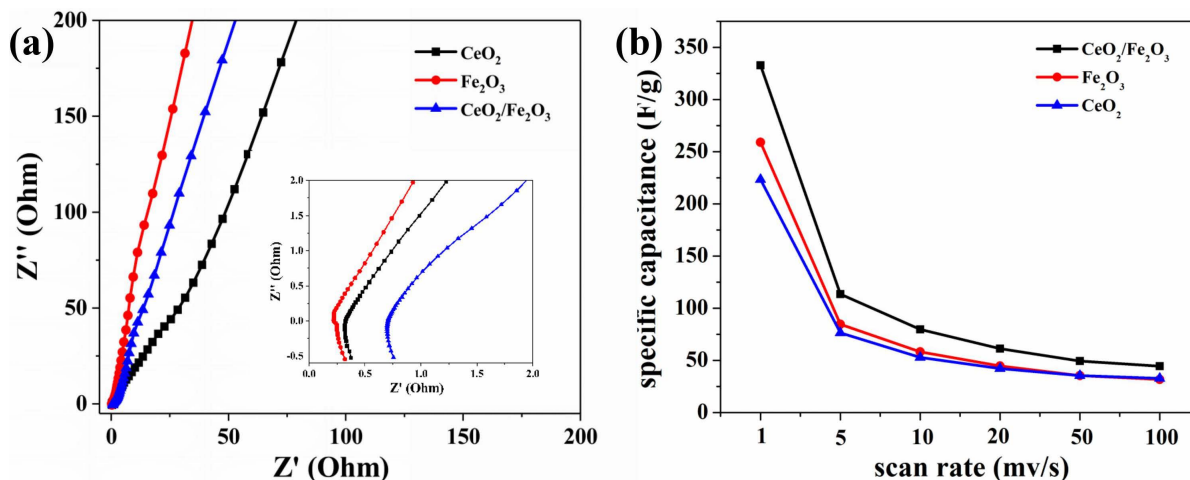


Figure 11. AC impedance curve of composite material (a) and specific capacitance curve at different sweep speeds (b)

图 11. 复合材料的交流阻抗曲线(a)及在不同扫速下比电容曲线(b)

纯 CeO₂、纯 Fe₂O₃ 和 CeO₂/Fe₂O₃ 电极材料在不同电流密度时的充放电曲线。从充放电曲线我们可以看出电极材料的比电容法拉第电容,在曲线的中段,充放电曲线发生弯曲说明发生了电化学反应,即赝电容行为。另外,从图 10(d)中我们可以看到复合材料的充放电时间明显要长,而且充放电曲线更弯曲,赝电容效果更为明显,表明其应具有更高赝电容和总比电容量,趋势与 CV 曲线结果相一致。

图 11 为三种不同电极材料的交流阻抗曲线。从图 11(a)中可知,在高频区纯 CeO₂、纯 Fe₂O₃ 和 CeO₂/Fe₂O₃ 电极材料的交流阻抗曲线与实轴的交点分别为 0.30 Ω, 0.20 Ω, 0.21 Ω。由于其代表的欧姆电阻(R_s)中,电解液与电极材料、电极材料与集流体之间的接触电阻非常小,所以我们将交点的阻值近似的看作电极材料的内阻。我们知道纯 CeO₂ 和 Fe₂O₃ 的导电性很差,从其阻抗曲线的高频区不成半圆弧也可以得出,这种电极材料的荷电转移电阻极大。因此,复合材料的阻抗会增加,这是因为导电性差的材料发生团聚从而阻碍电子的传输,可以通过使用碳模板或者掺杂其他金属来解决此类问题。

图 11(b)为纯 CeO₂、纯 Fe₂O₃ 和 CeO₂/Fe₂O₃ 电极材料在不同扫速下计算得到的比电容曲线。从图中可以看出,随着扫速的增大,3 个样品的比容量均有所下降,但无论低倍率还是高倍率,CeO₂/Fe₂O₃ 电极材料的电容性能均高于两种纯物质,表明其具有更好的超级电容器性能,当扫速为 1 mv/s 时,CeO₂/Fe₂O₃ 电极材料的比电容为 332.9 F/g。

4. 结论

常温(32℃)条件下,通过沉淀法成功制备出松塔双锥形前驱体,并在 500℃空气氛围中煅烧 4 h 得到的复合材料 CeO₂/Fe₂O₃ 作为电极表现出优异的可逆性,在 2 mol/L KOH 溶液中,电位窗口 0.18~0.45 V (vs. SCE)时,CeO₂/Fe₂O₃ 电极表现出良好的倍率性能,在电流密度为 1 mV/s 时,其比电容为 332.9 F/g,该复合材料作为超级电容器的电极材料具有更广泛的意义。另外,该工作中得到 CeO₂/Fe₂O₃ 是堆积而成的复合材料,稳定性差,因此设想为该松塔双锥复合材料“搭建”碳骨架保护网,同时提高材料的稳定性和导电性。

基金项目

江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ13215),江西师范大学博士后研究人员科研项目,江西师范大学博士启动基金项目,国家自然科学基金(No. 21641008, 91622105, 61201104, 21301078),江西省对外科

技合作计划(No. 20151BDH80049), 江西师范大学第三批青年英才培育资助计划项目, 江西省博士后科研项目, 江西师范大学校青年成长基金项目。

参考文献

- [1] 姚煜, 余爱水. 多孔片状纳米 Co_3O_4 作为锂离子电池负极材料[J]. 材料科学, 2016, 6(1): 88-94.
- [2] 刘晓菲, 崔振杰, 梁惠, 等. $\text{MnCo}_2\text{O}_4@(\text{Ni}(\text{OH})_2)$ 复合材料的制备及作为超级电容器正极材料的性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(4): 332-340.
- [3] Liu, Z.H. and Zhang, L. (2017) Mn_3O_4 Hollow Microcubes and Solid Nanospheres Derived from a Metal Formate Framework for Electrochemical Capacitor Applications. *RSC Advances*, 7, 11129-11134.
- [4] Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeb, M., et al. (2018) All Pseudocapacitive Xene- RuO_2 Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 8, 1-10.
- [5] Zhong, S.-L., Zhang, L.-F. and Xu, A.-W. (2014) Entropically Driven Formation of Ultralong Helical Mesostuctured Organosilica Nanofibers. *Small*, 10, 888-894. <https://doi.org/10.1002/sml.201300518>
- [6] Yang, K., Li, D.F., Huang, W.Q., et al. (2016) Origin of Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of Transition-Metal (Fe, Cr and Co)-Doped CeO_2 : Effect of 3d Orbital Splitting. *Applied Physics A*, 123, 96.
- [7] 夏丽娟, 温慧, 张航, 等. 花状 Fe/CeO_2 固溶体多级结构的合成与电化学性能研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2017, 41(6): 557-561.
- [8] 李跃军, 曹铁平, 王长华, 等. $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维的制备及光催化性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2597-2602.
- [9] Deng, D.Y., Chen, N., Li, Y.X., et al. (2017) Cerium Oxide Nanoparticles/Multi-Wall Carbon Nanotubes Composites: Facile Synthesis and Electrochemical Performances as Supercapacitor Electrode Materials. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 86, 284-291. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.031>
- [10] Nithya, V.D. and Sabari Arul, N. (2016) Review On Fe_2O_3 Based Negative Electrode for High Performance Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 33, 297-318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.033>
- [11] Sabari Arul, N., Mangalaraj, D., Ramachandran, R., et al. (2015) Fabrication of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Composite Nanospindles for Enhanced Visible Light Driven Photocatalysts and Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 15248-15258. <https://doi.org/10.1039/C5TA02630J>
- [12] 马荣伟, 罗晶晶, 张南, 等. 碳钢表面 Zn 掺杂 Fe_2O_3 纳米线的制备及其可见光光电化学性能[J]. 纳米技, 2014, 4(2): 23-30.
- [13] Liu, N., Li, J., Ma, W., et al. (2014) Ultrathin and Lightweight 3D Free-Standing $\text{Ni}@(\text{NiO})$ Nanowire Membrane Electrode for a Supercapacitor with Excellent Capacitance Retention at High Rates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 13627-13634. <https://doi.org/10.1021/am503108x>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org