



ZnFe₂O₄ 纳米粒子-石墨烯复合材料制备和超级电容器性能

韩臻臻, 贾慧敏, 杨树华, 曹丙强, 姜亚南

(济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 为提高 ZnFe₂O₄ 的电化学性能, 采用一步溶剂热法合成 ZnFe₂O₄ 纳米粒子-石墨烯复合材料, 对其进行 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜表征和电化学性能分析。结果表明: 该方法可防止二维层状结构石墨烯团聚, 把 ZnFe₂O₄ 颗粒粒径控制在纳米级且均匀地附着到石墨烯片层上; 复合材料呈现二维层状结构, 比表面积达到 180 m²/g, 有效增加活性位点数量; 当电流密度为 1 A/g 时, 复合材料电极的比电容达到 180.9 F/g, 电化学性能优于纯 ZnFe₂O₄ 电极。

关键词: ZnFe₂O₄; 纳米粒子; 石墨烯; 超级电容器

中图分类号: TQ139.2 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548 (2018) 01-0086-04

Synthesis and supercapacitor properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles-graphene composites

HAN Zhenzhen, JIA Huimin, YANG Shuhua,

CAO Bingqiang, JIANG Yanan

(School of Material Science and Engineering,

University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical properties of ZnFe₂O₄, a simple and low-cost one-step solvothermal method for synthesizing ZnFe₂O₄ nanoparticles-graphene composites was designed. The composites were characterized by X ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, and analysed by electrochemical workstation. The results show that the method not only prevents the agglomeration of two-dimensional layered graphene, but also controls the size of

ZnFe₂O₄ particles at the nanoscale and uniformly adheres to the graphene sheet. The specific surface area can reach up to 180 m²/g and the number of active sites were increased effectively due to the two-dimensional layered structure and the exceedingly good conductivity of graphene. The specific capacitance of ZnFe₂O₄ nanoparticles-graphene composites electrode reaches 180.9 F/g when the current density is 1 A/g, indicating the better electrochemical performance than the pure ZnFe₂O₄ electrode.

Keywords: ZnFe₂O₄; nanoparticles; graphene; supercapacitor

近来, 超级电容器因具有功率密度高、循环寿命长、快速充放电等^[1-3]优势受到广大科研工作者的青睐。超级电容器的电化学性能很大程度上取决于电极材料, 电极材料的种类主要分为碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物 3 种。其中过渡金属氧化物因具有较碳材料更高的比电容和较导电聚合物更好的循环稳定性引起研究者的兴趣^[4-7]。三元过渡金属氧化物相比二元过渡金属氧化物因具有更高的比容量和能量密度受到广泛关注^[8-10]。ZnFe₂O₄ 作为一种三元过渡金属氧化物, 由于成本低、无毒、资源丰富、电化学活性较高、热稳定性好, 成为目前科研工作者的研究热点^[11-13]。

为了获得电化学性能优异的 ZnFe₂O₄ 电极材料, 研究者在这方面已进行了大量的研究工作。例如, Zhu 等^[14]报道了一种多孔 ZnFe₂O₄ 微球, 并研究了电化学性能, 这种用溶剂热法合成的多孔 ZnFe₂O₄ 微球制作成的电极片呈现了良好的电化学性能, 比电容最高可达 131 F/g。Liu 等^[15]报道了一种带有生物分级结构的 ZnFe₂O₄ 仿制品, 并研究了电化学性能, 将这种结构的 ZnFe₂O₄ 材料制成的电极片表现出较高的比电容, 当扫描速度为 10 mV/s 时, 比电容约为 137.3 F/g。虽然科研人员已对 ZnFe₂O₄ 进行了各种优化处理及合成, 但是目前研究的 ZnFe₂O₄ 由于颗粒较大、循环稳定性较差, 其电化学性能仍有待于进一步提升。

鉴于石墨烯具有导电性好、比表面积大等优势, 本文中设计合成了 ZnFe₂O₄ 纳米粒子-石墨烯复合超

收稿日期 2017-10-13, 修回日期 2017-10-31。

基金项目 国家自然科学基金项目, 编号 51472110, 51702123 山东省自然科学基金项目, 编号 ZR2017ZB0316。

第一作者简介 韩臻臻 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为新能源材料与器件。E-mail: 1447209005@qq.com。

通信作者简介 曹丙强 (1978-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新能源材料与器件。E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn。杨树华 (1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为新能源材料与器件。E-mail: yangshuhua78@163.com。

级电容器电极材料,其优点是呈现出二维层状结构,附着在石墨烯片层上的 ZnFe_2O_4 颗粒粒径尺寸被控制在纳米级,比表面积和导电性均得到有效提升,进一步使复合材料展现出优异的电化学性能。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂:六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水氯化锌(ZnCl_2)、无水醋酸钠(CH_3COONa)、无水氢氧化钾(KOH)、乙二醇、无水乙醇、聚偏氟乙烯(PVDF)(均为分析纯,国药集团试剂有限公司)水为去离子水。

仪器:场发射扫描电镜(SEM, Quanta 250 FEG, FEI)透射电子显微镜(TEM, JEM-2010F, JEOL) X射线衍射仪(XRD, D8-Advance, Bruker)电化学工作站(Zahner/Zennium) GZX-9030MBE 电热恒温数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 复合材料和纯铁酸锌的制备

利用一种改进的 Hummer 法制备石墨烯^[16],再通过简单和低成本的一步溶剂热法合成 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料。

在电子天平上准确称取 1.08 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.82 g 的 ZnCl_2 和 0.49 g 的无水醋酸钠,溶解到 30 mL 乙二醇中,剧烈搅拌,直至完全溶解,加入 4 mL 已准备好的石墨烯,超声振荡 2 h,将上述均匀混合物密封到一个聚四氟乙烯衬里的高压釜中,置入 200 °C 的烘箱内,溶剂热反应 24 h,自然冷却到室温,用纯水或无水乙醇反复洗涤,离心,冷冻干燥,所收集样品为 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料。纯铁酸锌电极材料的制备方法如上,只是不加石墨烯。

1.2.2 复合材料和纯铁酸锌的电极制备

将 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料、导电碳和 PVDF 按照质量比为 8:1:1 混合,加入少量无水乙醇置于玛瑙研钵中,进行研磨,直至混合均匀,涂覆到镍片(1 cm×1 cm)上,置于 60 °C 的烘箱中,干燥 12 h。纯铁酸锌电极的制备方法如上。

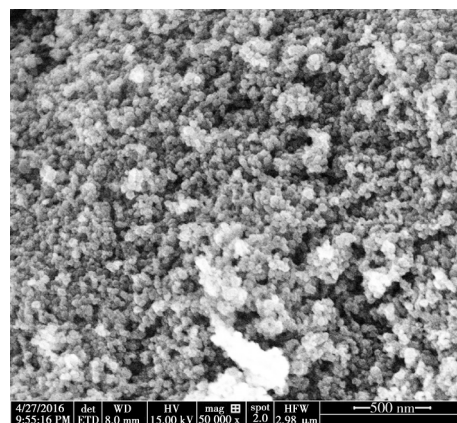
1.2.3 样品表征和电化学性能测试

使用场发射扫描电镜观察 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌的宏观形貌。利用透射电子显微镜观察石墨烯片层上附着的纳米铁酸锌颗粒的尺寸、形貌和分布状况。样品的晶体结构通过 XRD 衍射仪进行检测。利用 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌制备的电极通过电化学工作站进行电化学性能测试,所有测试均在三电极体系下进行,电解液为浓度为 2 mol/L 的 KOH 溶液。

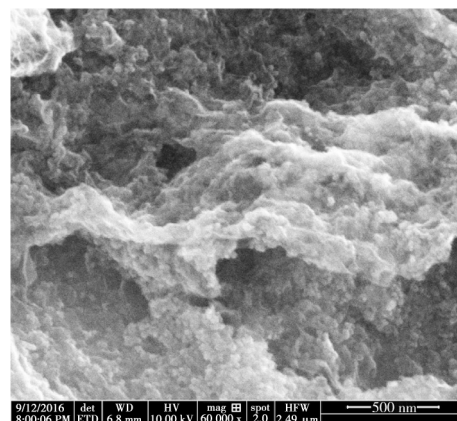
2 结果与讨论

2.1 复合材料的 SEM 表征

图 1 是纯铁酸锌和 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料的 SEM 图像。由图 1a 纯铁酸锌的 SEM 图像可以观察到铁酸锌颗粒呈现出球状团聚到一块,由图 1b ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料的 SEM 图像可以观察到球状的铁酸锌颗粒被包覆到石墨烯片层内。



a 纯铁酸锌



b ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料

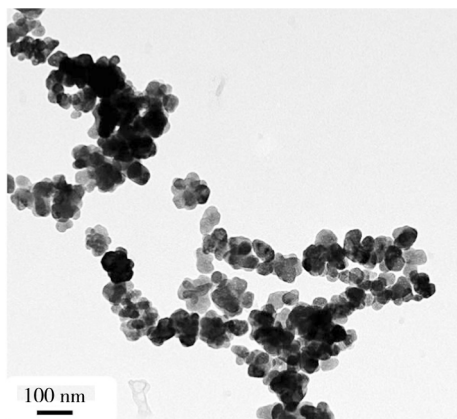
图 1 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌的扫描电子显微镜图像

Fig.1 SEM images of pure ZnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles-graphene composites

2.2 复合材料的 TEM 表征

为进一步探索 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料的微观形貌,对 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌材料进行了透射电子显微镜分析,分析结果如图 2 所示。图 2a 是纯铁酸锌的 TEM 图像,由图可观察到铁酸锌呈现出微球状的形貌,粒径尺寸约为 100 nm;图 2b 是 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料的 TEM 图像,铁酸锌纳米颗粒均匀的附着到石墨烯片层上,粒径尺寸约为 30 nm。从透射电子显微镜的分

析结果可知, ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料是一种二维片状结构复合材料,附着在石墨烯片层上的铁酸锌颗粒粒径尺寸被控制在更小的纳米级,比表面积达到 $180 \text{ m}^2/\text{g}$, 有效地增加了活性位点的数量,与 ZnFe_2O_4 纳米颗粒紧密接触的石墨烯起导电作用,提高了复合材料的电子传输效率。



a 纯铁酸锌

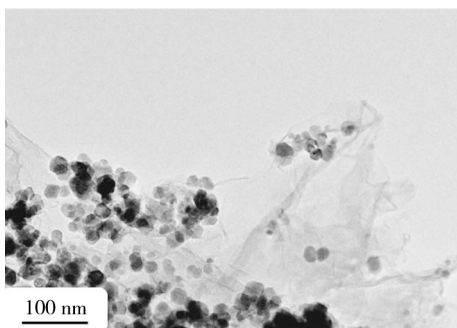
b ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料

图 2 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌的透射电子显微镜图像

Fig. 2 TEM images of pure ZnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles-graphene composites

2.3 复合材料的 XRD 表征

样品的晶体结构通过 XRD 衍射仪进行表征,如图 3 所示, ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌在 $2\theta = 18.19^\circ$ 、 29.919° 、 35.264° 、 42.844° 、 53.11° 、 56.629° 和 62.212° 处均有较宽的衍射峰,与 ZnFe_2O_4 标准 PDF 卡片 (22-1012) 对照,衍射峰与标准卡片符合得很好,说明产物为纯净的 ZnFe_2O_4 ,且结晶性能很好。图中无其他杂质晶相的衍射峰存在,说明产物具有较高的纯度。

2.4 复合材料的电化学性能表征

为了探索制备的复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能,在三电极系统下,测试电极片的

电化学性能。图 4 所示的是纯铁酸锌电极和 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料的循环伏安曲线和不同电流密度下的比电容曲线。

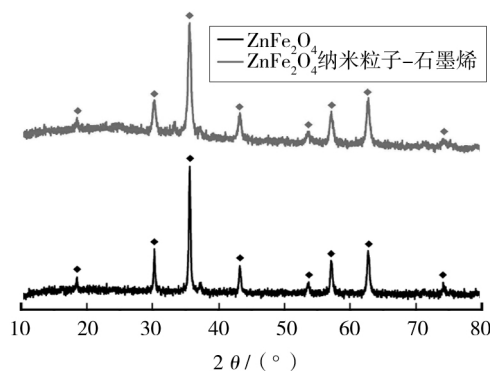
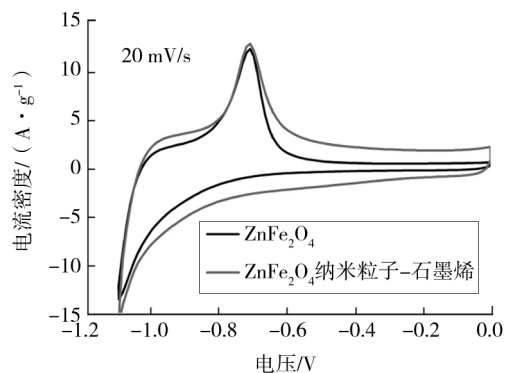
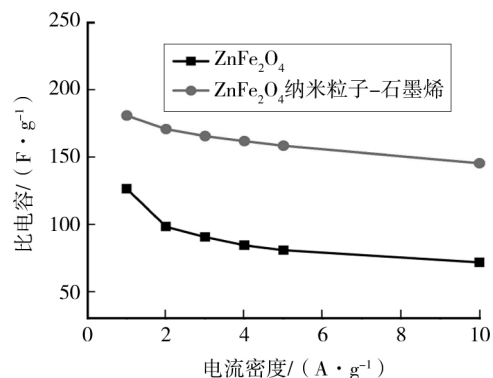


图 3 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料和纯铁酸锌的 XRD 表征

Fig. 3 XRD patterns of pure ZnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles-graphene composites



a 循环伏安曲线



b 比电容曲线

图 4 电极的电化学性能表征

Fig. 4 Electrochemical characterization of electrode

图 4a 所示的是 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料电极和纯铁酸锌电极在扫描速度为 20 mV/s 、电位窗口为 $-1.1 \sim 0 \text{ V}$ 下的循环伏安曲线。众所周知,循环

伏安曲线的面积是衡量比电容的重要参数,面积越大,代表比电容越大,因此 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料电极的比电容优于纯铁酸锌电极。图 4b 所示的是 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料电极和纯铁酸锌电极在不同电流密度下的比电容,从图中可以看出, ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料电极的比电容在电流密度为 1 A/g 时达到 180.9 F/g ,表现出较纯铁酸锌电极(比电容为 126.3 F/g , 电流密度为 1 A/g 时)更优异的电化学性能。这主要取决于 ZnFe_2O_4 和石墨烯的协同作用。

3 结论

一步溶剂热法制备 ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料的方法简单、低成本,不仅防止了二维层状结构石墨烯的团聚,而且将 ZnFe_2O_4 颗粒粒径控制在更小的纳米级,均匀地附着到石墨烯片层上,比表面积得到有效提升,与 ZnFe_2O_4 纳米颗粒紧密接触的石墨烯起导电作用,复合材料的电化学性能得到有效提升。当电流密度为 1 A/g 时, ZnFe_2O_4 纳米粒子-石墨烯复合材料电极的比电容达到 180.9 F/g 。

参考文献 (References) :

- [1] HOU J, CAO C, IDREES F, et al. Hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanosheets derived from silk for ultrahigh-capacity battery anodes and supercapacitors[J]. ACS Nano, 2015, 9 (3) : 2556–2564.
- [2] ZHANG Q, UCHAKER E, CANDELARIA S L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42 (7) : 3127–3171.
- [3] LU X, YU M, WANG G, et al. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications[J]. Ener Environmental Science, 2014, 7 (7) : 2160–2181.
- [4] WANG J G, KANG F, WEI B. Engineering of MnO_2 -based nanocomposites for high-performance supercapacitors[J]. Progress in Materials Science, 2015, 74: 51–124.
- [5] YANG S, SONG X, ZHANG P, et al. Self-assembled $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mesocrystals/graphene nanohybrid for enhanced electrochemical capacitors[J]. Small, 2014, 10 (11) : 2270–2279.
- [6] XU H, HU X, YANG H, et al. Flexible asymmetric micro supercapacitors based on Bi_2O_3 and MnO_2 nanoflowers: larger areal mass promises higher energy density[J]. Adv Ener Mater, 2015, 5 (4) : 1401882–1401889.
- [7] YANG S, LIN Y, SONG X, et al. Covalently coupled ultrafine H-TiO_2 nanocrystals/nitrogen-doped graphene hybrid materials for high-performance supercapacitor [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7 (32) : 17884–17892.
- [8] LIU Y, JIANG H, HAO J, et al. Metal-organic framework derived reduced graphene oxide supported $\text{ZnO/ZnCo}_2\text{O}_4/\text{C}$ hollow nanocages as cathode catalysts for aluminum- O_2 batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9 (37) : 31841–31852.
- [9] GAO G, WU H B, DING S, et al. Hierarchical NiCo_2O_4 nanosheets grown on Ni nanofoam as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. Small, 2015, 11 (7) : 804–808.
- [10] ZHOU W, GUO L. Iron triad (Fe, Co, Ni) nanomaterials: structural design, functionalization and their applications[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44 (19) : 6697–6707.
- [11] VADIYAR M M, BHIS S C, PATIL S K, et al. Comparative study of individual and mixed aqueous electrolytes with ZnFe_2O_4 nano flakes thin film as an electrode for supercapacitor application[J]. Chemistryselect, 2016, 1 (5) : 959–966.
- [12] VADIYAR M M, KOLEKAR S S, CHANG J Y, et al. Anchoring ultrafine $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ nanoparticles on 3D ZnFe_2O_4 nano-flakes for boosting cycle stability and energy density of flexible asymmetric supercapacitor [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (31) : 26016–26028.
- [13] YANG X, XUE H, YANG Q, et al. Preparation of porous $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$ composite from metal organic frameworks and its applications for lithium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 340–346.
- [14] ZHU M, ZHANG X, ZHOU Y, et al. Facile solvothermal synthesis of porous ZnFe_2O_4 microspheres for capacitive pseudocapacitors [J]. Rse Advances, 2015, 5 (49) : 39270–39277.
- [15] LIU H, GUO Y, ZHANG Y, et al. Synthesis and properties of ZnFe_2O_4 replica with biological hierarchical structure[J]. Mater Sci Eng B, 2013, 178 (14) : 1057–1061.
- [16] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80 (4) : 1339–1341.