

纳米 Co_3O_4 / 石墨烯复合材料的制备及其电化学性能研究

朱 琪, 吕惠萍

(菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274015)

摘 要: Co_3O_4 纳米复合材料是进行钠离子电池研究的重要原材料之一。本文采用相关手段, 对宏孔导电网络表面纳米 Co_3O_4 / 石墨烯复合材料的覆盖进行研究, 通过相关的电化学测试分析, 对纳米 Co_3O_4 复合材料进行系统的研究探索, 以期给相关的研究人员提供一些有效的参考。

关键词: 宏孔导电网络; 石墨烯; 纳米材料

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

文章编号: 1671-9905(2020)09-0025-03

1 钠离子电池现状

目前人们广泛使用的储能电池为锂离子电池。锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长、环保的优点^[1], 但是, 锂资源在全球的储量极为有限, 而需要用到锂离子电池的产品却日益增多, 为此, 人们将目光转向了钠离子电池。与锂资源相比, 钠资源的储量十分丰富, 且两者之间的化学性质极为相同。钠离子因尺寸相对较大且成本低而深受人们的青睐, 但是与锂离子相比, 钠离子相对更大且更重, 因此, 进行电极材料的选择是当前的重要任务。目前, 对钠离子正极材料的研究较为顺利, 但对其负极材料的研究尚在发展之中。

硬碳具有容量适中的特点, 在整个负极材料的研究中被广泛使用。但是硬碳的相关循环性能以及初始电流的效率无法达到要求, 因此, 在进行储能的研究中, 使用过渡金属氧化物的情况较为普遍^[2], 但在钠离子的储存研究中并不多见。作为离子电池负极材料之一的 Co_3O_4 , 具有相对较高的理论比容量, 研究人员正对其相关结构及性能的优化开展系统而广泛的研究, 但对 Co_3O_4 存储钠的相关电化学行为, 却鲜少有人进行研究。

本文对 Co_3O_4 存储钠的相关文献进行系统收集和分析, 以期对钠离子电池的性能进行深入了解。钠离子电池的相关性能和能量密度, 会受到材料导

电性能的影响。本文对电极活性物质的性能进行研究, 采取科学合理的手段进行分析, 以期能有效提高钠离子电池的电化学性能^[3]。

2 实验部分

2.1 实验过程

宏孔导电网络的制备要采用多种工艺如半导体工艺、光辅助电化学刻蚀技术等。采用水热法对纳米 Co_3O_4 / 石墨烯复合材料进行制备, 具体的实验步骤如下。

将整个宏孔导电网络作为基底, 制备出 $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{Oac})_2$ 的溶液 20mL, 再加入 10mL 的无水乙醇充分搅拌, 得到前驱体溶液^[4]。将得到的前驱体溶液转移到 50mL 的铁氟龙反应釜中, 将事先制备好的宏孔导电网络也放入铁氟龙反应釜中, 将反应釜旋紧, 烘箱中 180°C 下烘烤 3h。取出, 用冷热去离子水冲洗 5min, 再用乙醇溶液清洗 5min, 之后在 450°C 的氩气气氛中退火^[5]。

2.2 电化学测试

在两电极体系中, 将 Co_3O_4 /graphene/MECN 作为负极, 钠片作为正极进行测试。采用 RS2032 电池壳进行有效的封装。对电解液 NaPF_6 溶液进行循环伏安的测试, 其中电压范围为 0~3V, 扫速为 $0.1 \sim 1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[6]。

作者简介: 朱琪 (1987-), 女, 实验师, 研究: 电化学方向。E-mail: 352674951@qq.com

收稿日期: 2020-06-15

3 实验结论与分析

3.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 SEM 分析

图 1 是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 SEM 图、局部放大图以及电镀镍图。可以看出,所制备的复合材料的主要结构为片状,横向尺寸为 100~200nm,厚度约为 10nm。对 SEM 图进行深入分析,发现生长着石墨烯的通道道板被 Co_3O_4 复合材料均匀有序地覆盖,且在孔径中也实现了良好的生长。对复合电极的结构进行分析,发现其尖端以及比表面积很丰富^[7],这种结构能够有效提高电子的传输和离子的扩散,以及级电容器的相关能量和功率密度,使得其倍率性能也得到了提高。

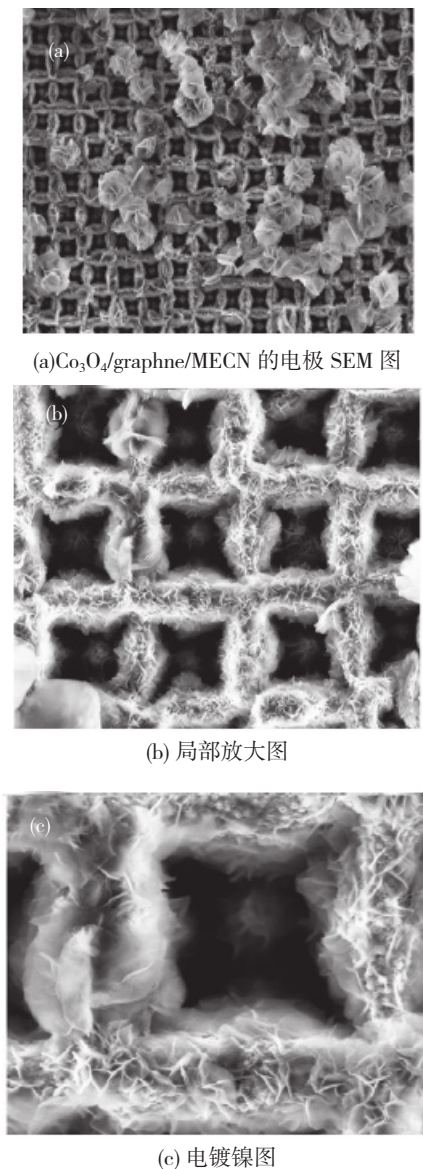


图 1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 的电极 SEM 图

3.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 XRD 分析

图 2 为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 XRD 衍射图。对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 XRD 衍射图进行分析,可以了解碳的衍射峰的位置以及相关信息,从而判断出覆盖在宏孔导电网络表面的材料为无定型碳材料。同时,图中能够明显观测到镍的相关特征峰的存在^[8],说明在宏孔导电网络的表面,镍成功实现了沉淀。镍的存在使得微通道板的机械强度和导电性得到了有效的增强。在微通道板的尖角中发现了化学镀镍的覆盖,说明微通道板覆盖了结晶度非常高的镍^[9]。对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 XRD 衍射图进行分析可知,具有尖晶石结构的 Co_3O_4 纳米片,在整个石墨烯的宏孔导电网络中实现了较为均匀的覆盖。

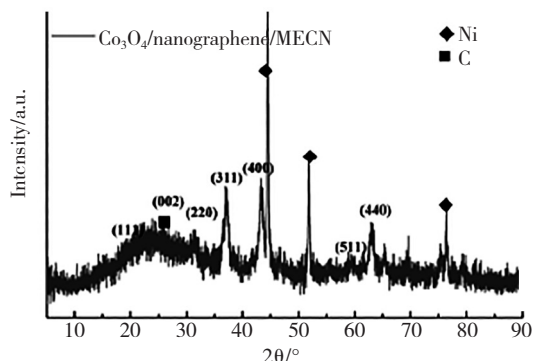


图 2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的 XRD 衍射图

3.3 电化学测试分析

要想了解 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的电化学性能,就要对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的表面结构和内部的相关机制进行更为深入的研究。我们将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极作为负极材料,将钠箔片作为正极材料,采用 RS2032 电池壳,进行钠离子电池的封装,并对样品的电化学性能进行系统的研究。

对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的循环伏安特性的实验结果进行分析后发现,在扫速提高的情况下,CV 的形状基本没有发生变化,说明反应具有可逆性。同时对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphne}/\text{MECN}$ 电极的阻抗谱进行分析,发现电极的等效串联电阻在 10.7Ω 左右,法拉第传输抗阻为 200Ω ,样品的自腐蚀电位大约在 -0.04V 。在电化学反应的过程中,电流密度出现了过高的情况,在一定条件下降低了电极的可逆性,使得整个电极在电化学反应的过程中,能够有更多的活性点位参与反应^[10]。

4 结论

本文采用水热法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}/\text{MECN}$ 电极,并对电极进行了相关的电化学测试。对一系列相关图表进行了分析,结果显示, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ 的主要复合材料为纳米片, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ 的等效串联电阻为 $10.7\ \Omega$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}/\text{MECN}$ 电极的均匀度、导向性和比表面积更高,从而具有更好的钠离子存储功能,也使得其电化学性能得到了有效的增强。

参考文献:

- [1] 谭永健,肖泽茂,胡建坤,盛鹏,王亚婷,陶石,吴大军,钱斌. 纳米 Co_3O_4 /石墨烯复合材料制备及电化学性能研究 [J]. 常熟理工学院学报, 2020, 34(2): 15-18.
- [2] 王永亮,刘立柱,马荣鑫,徐占春,李凤会. 一步法制备 Co_3O_4 /石墨烯纳米复合材料的研究 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38(4): 498-501.
- [3] 付婷. 改性石墨烯载纳米 Co_3O_4 催化剂的制备及催化性能研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2017.
- [4] 张燕玲. Co_3O_4 基复合材料的制备及作为锂离子电池负极的研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2017.
- [5] 苟兴龙. 氮掺杂石墨烯/ Co_3O_4 空心纳米球的合成与储锂性能 [A]. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集—第二十九分会: 电化学材料 [C]. 中国化学会, 2016: 19.
- [6] 孔令俊. 分级结构 Co_3O_4 /石墨烯纳米复合体构建及无酶 H_2O_2 传感器性能研究 [C]. 中国化学会第 29 届学术年会摘要集—第 04 分会: 纳米生物传感新方法 [C]. 中国化学会, 2014: 228.
- [7] 刘攀博,黄英. 聚苯胺-石墨烯- Co_3O_4 纳米复合材料的制备及其表征 [J]. 化学与黏合, 2013, 35(4): 17-20.
- [8] 许伟伟. 过渡金属氧化物 (Co_3O_4 、 Mn_3O_4) 及其与石墨烯复合纳米材料的合成、表征及性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2013.
- [9] 孙富. 基于 Co_3O_4 和 Si 的新型复合材料及其储锂性能测试 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- [10] 李江华. 原位弱氧化法制备 Co_3O_4 /石墨烯纳米复合物作为超级电容器电极材料 [C]. 中国化学会第 28 届学术年会第 5 分会场摘要集 [C]. 中国化学会, 2012: 19.

Preparation and Electrochemical Performance Analysis of Nano Co_3O_4 /Graphene Composite Materials

ZHU Qi, LYU Huiping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

Abstract: Co_3O_4 nanocomposite was one of the important raw materials for sodium ion battery research. In this paper, the coverage of nano- Co_3O_4 /graphene composite on the surface of macroporous conductive network was studied by relevant means. Through the related electrochemical test and analysis, the nano- Co_3O_4 composite was systematically explored in order to provide some effective reference for related researchers.

Key words: Macroporous conductive network; Graphene; Nano materials

(上接第48页)

Application and Research Progress of Titanium Dioxide Materials

GAN Yuxin, ZHANG Shuaiqi, WANG Zhige, WANG Huichun

(College of Life, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

Abstract: Titanium dioxide was a kind of widely used inorganic material. In this paper, the development of titanium dioxide and its application in many fields, such as environment, medical treatment, energy and so on were introduced in order to provide reference for further research of titanium dioxide material.

Key words: titanium dioxide; photocatalyst; application progress; development history