

微波水热合成 Co_2P 纳米线及其电化学性能

梁 峰, 田 亮, 张海军, 张少伟

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 以氯化钴和黄磷为主要原料, 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为结构导向剂, 采用微波水热法制备了一维磷化钴 (Co_2P) 纳米线。研究了表面活性剂及其加入量对合成 Co_2P 相结构和形貌的影响及电化学性能。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对产物的物相和显微结构进行表征。结果表明: 引入表面活性剂均可以使试样中生成一维 Co_2P 纳米结构, 添加 CTAB 的试样中生成了大量的 Co_2P 纳米线, 其直径约为 50~200 nm, 产率和长径比均随着 CTAB 加入量的增加而增加。电化学性能结果表明, Co_2P 纳米线具有赝电容特性, 循环稳定性较好, 1000 次循环后比电容保持率为 68%。

关键词: 微波水热; 磷化钴; 电化学性能; 显微结构

中图分类号: TQ11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-269-04

过渡金属磷化物兼有共价化合物、离子晶体和过渡金属 3 种物质的性质, 具有高热和电导率、高硬度和强度, 以及优异的热稳定性和化学稳定性等^[1]。磷化钴 (Co_2P) 是一种重要的过渡金属磷化物, 具有 Co_2P 、 CoP_3 、 CoP 等多种相态, 在催化、电学、数据存储设备、磁制冷系统等领域具有潜在的应用^[2]。另外, 磷化钴与氧化物相比, 具有更低的嵌入电位, 同时拥有比碳材料更高的体积比容量, 现已成为锂电池负极材料的研究热点^[3]。

目前, 制备磷化钴的方法主要分为固相法和液相法 2 大类^[4, 5]。固相法包括: 金属和红磷单质直接化合, 金属卤化物与磷的同态置换和有机金属化合物分解等。液相法包括水热/溶剂热法和溶胶凝胶法等。其中, 水热/溶剂热法因为具有操作简单、产量高且成本低、可以合成一系列特种介稳晶体、而且产物结晶度高并易于控制晶体粒度等特点, 已引起广泛关注^[6, 7]。在水热/溶剂热过程中, 使用不同表面活性剂作为结构导向剂, 可制得不同形貌的微纳米晶。田会娟等^[8]通过水热法, 分别以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为结构导向剂, 制备了长径比不同的棒状 ZnO 纳米粉体。Yi Huang^[9]等在水热条件下, 以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为结构导向剂, 制备了花状 Bi_2WO_6 微球, 其平均直径为 2.5 μm 。Mi Wang 等^[10]分别采用 PVP、SDS、CTAB 和四丙基溴化

铵 (TPAB) 为表面活性剂, 采用水热法分别制备了纳米棒、纳米片、纳米带和纳米颗粒状 SnO_2 。然而, 通过固相法制备各向异性粉体, 往往引入第二相金属。黄雪刚等^[11]认为金属镍可以促进反应体系组元之间扩散。

本研究采用微波水热法, 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂, 以氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和黄磷为主要原料, 制备一维磷化钴 (Co_2P) 纳米线, 并以 Co_2P 纳米线为工作电极, 研究其电化学性能。

1 实 验

所用试剂为氯化钴、黄磷和十六烷基三甲基溴化铵均为分析纯。在磁力搅拌下, 分别将不同的表面活性剂与氯化钴 (1.5 mmol) 加入到 50 mL 去离子水中, 形成澄清溶液。再将混合溶液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯为内衬的微波反应釜中, 然后加入黄磷 (3.75 mmol), 密封, 于 220 $^\circ\text{C}$ 下反应 6 h。反应结束后自然冷却到室温。所得产物为黑色沉淀, 依次用水及乙醇洗涤数次, 最后将所得产物在 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h。

工作电极按照 Co_2P : 乙炔炭黑: PVDF=70:20:10 (质量比) 混合均匀, 滴加 NMP, 将混合物研磨成糊状, 均匀涂覆在泡沫镍 (1 cm \times 1 cm) 上, 干燥后压片, 用于电化学测试。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro, Philips,

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51502216, 51472184, 51472185)

作者简介: 梁 峰, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862258, E-mail: liangfengref@wust.edu.cn

Netherlands)对试样进行物相分析, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 辐射源为 Cu K α 射线; 采用场发射扫描电镜(FESEM, Nova 400 NanoSEM, FEI Company, USA)和透射电镜(TEM, 2000F, Jeol Ltd., Japan)分析试样的形貌和显微结构。采用 CHI660E 电化学工作站, 以 Pt 丝电极和 Hg/HgO 电极分别作为辅助电极和参比电极, 以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, 进行循环伏安 (CV) 和恒电流充放电测试。

2 结果与讨论

图 1 为所得产物的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。从图中可知, 产物的各衍射峰均与斜方 Co₂P(JCPDS NO. 32-0306) 的特征谱线相吻合, 没有发现其它杂质的衍射峰, 说明所制备的试样纯度较高。从图中还可以看出, 添加表面活性剂 CTAB 后所得试样 (112) (103) 晶面的衍射峰强度有所降低, 而 (020) 晶面的衍射峰强度则有所增强, 表明表面活性剂的引入改变了产物的晶体生长习性。

图 2 为未添加和添加 0.08、0.16 g 表面活性剂 CTAB 时试样的 SEM 照片。结果表明 CTAB 的加入对

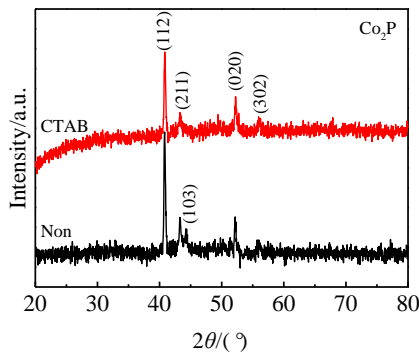


图 1 使用不同表面活性剂时 Co₂P 试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the products prepared with various surfactants

Co₂P 的形貌影响较大。图 2a 为未添加表面活性剂时 Co₂P 粉体 SEM 照片。可以看出试样呈现无规则颗粒状, 且团聚严重。加入 CTAB 的试样中存在大量尺寸均一的纳米线 (图 2b), 其长度为 10~30 μ m, 直径为 50~200 nm。另外, 增加 CTAB 至 0.16 g 时 (图 2c), 纳米线直径无明显变化, 长度增长至数十微米。

SEM 结果表明, 添加表面活性剂后, 试样中一维纳米结构的含量增加, 其形貌和尺寸的均匀性都明显改善。这是由于在溶剂热条件下, 阳离子表面活性剂 CTAB 会电离形成自由的四面体结构阳离子 CTA⁺, CTA⁺吸附在 Co₂P 晶体的某些晶面, 从而使得 Co₂P 在该晶面生长速率变慢, 导致晶体定向生长。同时其长碳链在溶剂中充分伸展, 可以阻止粒子的相互靠近, 防止团聚, 进而有利于一维纳米线的生长。

进一步采用透射电镜观察了添加 CTAB (0.16 g) 的试样的显微结构, 如图 3 所示。图 3a 可见, Co₂P 呈现一维纳米线结构, 其长度大于 5 μ m, 直径均匀, 约为 60 nm, 表面存在较多 Co₂P 小颗粒。图 3b 为 Co₂P 的高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片和选取电子衍射 (SAED) 花样 (图 3b 插图)。从图中可以看出, 垂直于纳米线中轴方向的晶面间距为 0.35 nm, 其与 Co₂P 的 (010) 晶面对应, 说明纳米线的生长沿 [010] 方向; SAED 花样证实该纳米线为单晶。

图 4a 为 Co₂P 纳米线电极在不同扫描速率下的伏安特性。循环伏安曲线在 0.118 和 0.229 V 出现了氧化还原峰, 说明 Co₂P 具有赝电容特性。随着扫描速率从 10 mV/s 增加至 60 mV/s, 伏安曲线形状及峰位置未发生明显变化, 表明 Co₂P 纳米线电极较好的循环稳定性。Co₂P 纳米线电极在电流密度 2 A/g 下的循环稳定性曲线示于图 4b。从图中可以看出, Co₂P 纳米线电极的初始比电容为 250 F/g, 随着循环次数增加, 比电容逐渐下降, 500 次后保持在 170 F/g, 1000 次循环后比电容保持率为 68%。



图 2 添加不同表面活性剂所制备的 Co₂P 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the products prepared with different surfactants: (a) without surfactant, (b) CTAB 0.08 g, and (c) CTAB 0.16 g

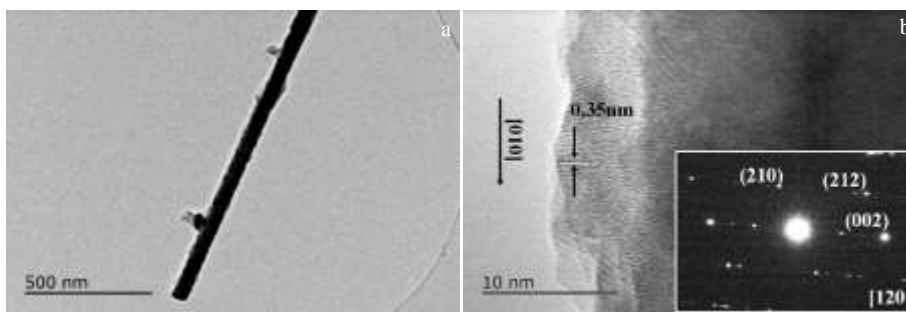
图 3 Co_2P 纳米线的 TEM 照片及 SAED 谱

Fig.3 TEM image of the Co_2P nanowires (a), high resolution TEM image and SAED pattern of the Co_2P nanowires (b)

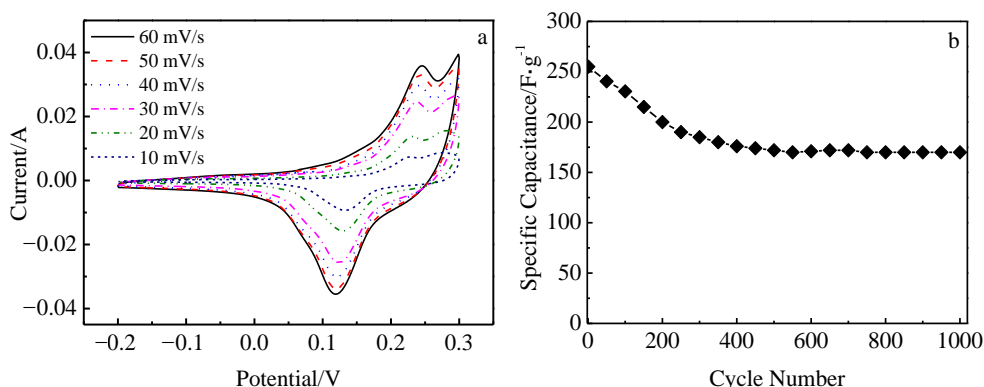
图 4 Co_2P 纳米线电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线和在电流密度 2 A/g 下的循环稳定性

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of the Co_2P nanowires at different scan rates (a) and cycling performance of the Co_2P nanowires electrodes at current density of 2 A/g (b)

3 结 论

1) 未添加表面活性剂的试样产物为不规则颗粒。添加阳离子型表面活性剂 CTAB 时, 试样中生成尺寸均匀的纳米线, 其长度为 10~30 μm , 直径为 50~200 nm; 随着 CTAB 含量的增加, 纳米线长度增长至数十微米, 其生长方向沿[010]。

2) Co_2P 纳米线表现出赝电容特性, 具有较好的循环稳定性, 1000 次循环后比电容保持率为 68%。

参考文献 References

- [1] Luo Feng, Su Huilan, Song Wei *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2004, 14: 111
- [2] Cui Yanhua, Xue Mingzhe, Fu Zhengwen *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 555: 283
- [3] Tong Jianbo(全建波), Wen Juntao(温俊涛). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(4): 538

- [4] Park Jongnam, Koo Bonil, Yoon Ki Youl *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2005, 127(23): 8433
- [5] Qian Cheng, Kim Franklin, Ma Lei *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2004, 126(4): 1195
- [6] You Bo, Jiang Nan, Sheng Meili *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51: 4252
- [7] Sofianou Maria-Veronica, Tassi Maria, Psycharis Vassilis *et al.* *Applied Catalysis B: Environment*[J], 2015, 162: 27
- [8] Tian Huijuan(田会娟), Guo Qiangqiang(郭强强), Hao Bin(郝斌) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(2): 69
- [9] Huang Yi, Wu Jihuai, Huang Miaoliang *et al.* *Science China Chemistry*[J], 2011, 54(1): 211
- [10] Wang Mi, Gao Yanfeng, Dai Lei *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2012, 189: 49
- [11] Huang Xuegang(黄雪刚), Huang Jie(黄洁), Zhao Zhongmin(赵忠民) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 769

Synthesis of Co₂P Nanostructure via Microwave Hydrothermal Method and Its Electrochemical Properties

Liang Feng, Tian Liang, Zhang Haijun, Zhang Shaowei

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: One-dimensional Co₂P nanowires were synthesized by microwave hydrothermal (MWH) method using CoCl₂·6H₂O and yellow phosphorus as raw materials, and CTAB surfactant as a structure-directed agent. The effect of surfactants on the Co₂P nanostructures was studied. As-synthesized nanowires were characterized by XRD, SEM, and TEM. The results show that one-dimensional Co₂P nanostructures are synthesized with the presence of surfactants, and a number of Co₂P nanowires with 50~200 nm in diameter are obtained using CTAB. The yield and length of Co₂P nanowires are increased with the increase of CTAB contents. The electrochemical properties indicate that Co₂P nanowires have typical pseudo-capacitive characteristics and remain capacitance retention of 68 % after 1000 cycles.

Key words: microwave hydrothermal method; Co₂P; electrochemical properties; microstructure

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn