

特约专栏

# 碳纤维负载 Co 纳米颗粒对 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 储氢性能的影响

刘 恒, 刘万强

(长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

**摘 要:** 钴硫合金作为镍氢电池负极的优良材料在新能源领域受到广泛关注。然而在充放电过程中由于颗粒聚集和体积变化等问题导致电化学性能不尽人意, 限制了其实际应用。开发出一种电化学性能优异、成本低廉、制备工艺简单的钴硫复合材料具有十分重要的研究意义和应用价值。以  $\text{Co}_9\text{S}_8$  为研究对象, 采用静电纺丝工艺制备了负载不同含量 Co 纳米颗粒的碳纳米纤维( $x\text{Co}/\text{CNF}$ ), 之后通过高能球磨法将该材料掺杂到  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金中, 得到一系列  $\text{Co}_9\text{S}_8+x\text{Co}/\text{CNF}$  复合材料。通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜对材料的物相和表面微观形貌进行表征, 并对复合材料的放电容量、电化学性能、动力学性能以及耐腐蚀性进行测试。研究表明, 当添加  $\text{Co}_9\text{S}_8+1.2\text{Co}/\text{CNF}$  时, 所得复合材料的放电容量最高( $566.2\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 此外, 复合电极表现出优异的高倍率放电能力、耐腐蚀性和良好的动力学性能。

**关键词:** 储氢; Co/碳纳米纤维; 电化学; 复合材料;  $\text{Co}_9\text{S}_8$

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>. 7; TQ035 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0128-07

**引用格式:** 刘恒, 刘万强. 碳纤维负载 Co 纳米颗粒对  $\text{Co}_9\text{S}_8$  储氢性能的影响[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 128-134.

LIU H, LIU W Q. Effect of Carbon Fiber Supported Cobalt Nanoparticles on the Hydrogen Storage Properties of  $\text{Co}_9\text{S}_8$ [J]. Materials China, 2023, 42(2): 128-134.

## Effect of Carbon Fiber Supported Cobalt Nanoparticles on the Hydrogen Storage Properties of $\text{Co}_9\text{S}_8$

LIU Heng, LIU Wanqiang

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Cobalt-sulfur alloy has been widely concerned in the field of new energy as an excellent anode material of nickel metal hydride (Ni-MH) batteries. However, the electrochemical performance is adversely affected by particles aggregation and volume change during the charging and discharging process, which limits its practical application. It is of great significance to develop a cobalt-sulfur composite with excellent electrochemical performance, low cost and simple preparation process. In this paper,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  was taken as the research object. Carbon nanofibers loaded with cobalt nanoparticles of different contents ( $x\text{Co}/\text{CNF}$ ) were prepared by electrospinning and annealing process, and then being doped into  $\text{Co}_9\text{S}_8$  alloy by high energy-ball milling method to obtain a series of  $\text{Co}_9\text{S}_8+x\text{Co}/\text{CNF}$  composites. The phases and surface morphologies of the composite materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and field emission scanning electron microscopy (SEM), and the discharge capacity, electrochemical performance, kinetic properties and anti-corrosive performance of the composites were tested. The results showed that when the  $\text{Co}_9\text{S}_8+1.2\text{Co}/\text{CNF}$  was added, the discharge capacity of the composite was the highest ( $566.2\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ). In addition, the composite electrode showed excellent high rate discharge ability, corrosion resistance and good kinetic properties.

**Key words:** hydrogen storage; cobalt/carbon nanofiber; electrochemistry; composite material;  $\text{Co}_9\text{S}_8$

收稿日期: 2022-08-31 修回日期: 2022-12-29

**基金项目:** 国家重点研发计划资助项目(2017YFE0198100); 国家自然科学基金资助项目(51802026); 吉林省科技发展计划资助项目(20190103023JH, 20200401031GX); 吉林省发展改革委基本建设基金资助项目(2021C037-3); 吉林省教育厅科技攻关项目(JJKH20200770KJ)

**第一作者:** 刘 恒, 男, 1986 年生, 助理研究员

**通讯作者:** 刘万强, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wqliu1979@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208036

## 1 前 言

近年来, 由于化石燃料的大量使用导致了资源的匮乏和较为严重的环境污染, 清洁能源的发展已成为维持

人类可持续发展的关键问题。氢能由于其清洁、经济和可再生等诸多优势成为化石燃料的有效替代品<sup>[1]</sup>。镍氢电池是一种简单且高效的二次电池,具有比功率高、安全性好、循环寿命长、环境友好等特点,在便携式电子设备等领域发挥着重要作用<sup>[2,3]</sup>。为满足人们对新型电子产品性能进一步提升的需求,提升容量是电池发展的关键问题。

对于镍氢电池,提升其容量关键是提升其正极和负极容量,然而正极容量的提升有限,因此研究人员在高性能负极储氢材料方面做了很多探索和努力。目前已研究的几种主要材料包括 Ti 基合金、稀土基合金和镁基合金<sup>[4-6]</sup>。镁基合金因循环寿命短而限制了其商业应用,最近一些 Co-B、Co-P 和 Co-S 等 Co 基合金因多样的 Co 离子价态和形貌而成为研究热点。Co 基储氢合金作为碱性二次电池负极材料具有很高的理论放电容量、良好的循环稳定性和高倍率放电性能,放电容量已超过了如  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  等的  $\text{AB}_5$  型合金的理论放电容量( $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),循环稳定性也远优于如  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  基的 AB 型储氢合金。Co 基合金具有良好的可逆电化学储氢性能,但是 Co 元素的成本较高且对环境有污染,因此,若想实现商业化应用就需要在保证其充放电容量和循环稳定性的前提下尽量降低 Co 的用量,找到相对合适的 Co 含量。一般来说,掺杂活性材料是提高 Co 基合金电化学性能的有效手段之一。Seifi 等<sup>[7]</sup>研究表明 N、S 共掺杂的多孔碳纳米复合材料可提升  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的放电容量,碳的多孔结构既可以提供 Co 化合物氧化及其他复杂反应的区域,又可以分散  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米颗粒,最终材料的放电容量高达  $3250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Seo 等<sup>[8]</sup>通过掺入 Co 金属纳米颗粒有效提高了石墨烯纳米杂化物的储氢性能,介孔石墨烯的三维多孔结构可以为电活性物质提供便捷的扩散途径,并且固定 Co 金属纳米粒子,同时二者的协同作用使用样品表现出良好的循环性能。

此外,钴/碳纳米纤维(Cobalt/carbon nano fiber, Co/CNF)复合材料也在许多能量转换和催化领域表现出良好的导电性和光催化活性,但是少有将 Co/CNF 用于促进电化学储氢的相关报道。本文采用静电纺丝工艺,以聚丙烯腈(PAN)为碳源,加入不同质量分数的乙酸钴,得到了碳纳米纤维负载不同质量分数的 Co 纳米颗粒的复合材料( $x\text{Co/CNF}$ ),再通过高能球磨将该材料掺入到  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金中,成功制备出了  $\text{Co}_9\text{S}_8+x\text{Co/CNF}$  复合材料,并研究了  $x\text{Co/CNF}$  对  $\text{Co}_9\text{S}_8$  储氢性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

实验所用材料包括:钴粉(Co, 99%, 阿拉丁),升

华硫粉(S, 99.5%, Alfa Aesar 试剂),聚丙烯腈(PAN,  $M_w=150000$ ), N, N-二甲基甲酰胺(DMF, >99.9%, 阿拉丁),乙酸钴( $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 98%, 阿拉丁),烧结镍正极片(电池级,江苏海四达电源股份有限公司),氢氧化钾(KOH, AR, 阿拉丁),泡沫镍(电池级,吉林卓尔科技股份有限公司)。

### 2.2 实验仪器

实验所用仪器包括:电子天平(TP-114, 美国 Denver 公司),磁力搅拌器(OMS-121E, 上海欧河机械设备有限公司),全方位行星式球磨机(LGB2, 南京博蕴通科技有限公司),静电纺丝设备(DW-P503-1ACDF, 东文高压电源(天津)股份有限公司),真空干燥箱(DHG-9013A, 上海一恒科技有限公司),管式炉(OTF-1200X-S50-LVT, 合肥科晶材料技术有限公司),手动粉末压片机(769YP-24B, 天津市科器高新技术公司),恒温水浴锅(HH-S4, 常州普天仪器制造有限公司),手套箱(Lab2000, 伊特克斯有限公司),LAND 电池测试系统(CT-2001A, 武汉蓝电电子股份有限公司),电化学工作站(CS350, 武汉科斯特股份有限公司),点焊机(PT15K, 镇江市天华有限责任公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 的制备

通过高能球磨法制备  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金。将钴粉和升华硫粉按物质的量比 2:1 称取,并按球粉比为 10:1 称取一定量的不锈钢球,然后装入 100 mL 充氩球磨罐中。最后将密封好的球磨罐装入全方位行星式球磨机中,在  $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的转速下球磨 6 h,设置球磨机每工作 1 h 停 0.5 h,防止机器过热,最终冷却后获得  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金。

#### 2.3.2 $x\text{Co/CNF}$ 的制备

首先,将 1 g PAN 缓慢加入到 10 mL 的 DMF 中,在室温下持续搅拌 12 h,然后将 1 g  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加入到上述溶液中,混合均匀作为静电纺丝溶液,将溶液注入到 10 mL 的注射器中。在静电纺丝过程中,使注射针与集电器之间的距离保持在 12 cm,电压设置为 12 kV。将得到的 Co/PAN 纳米纤维在 60 °C 下真空干燥过夜。然后将剥离产物在氩气气氛中以  $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度加热至 700 °C 保持 2 h 以获得碳纳米纤维负载的 Co 纳米颗粒,表示为 Co/CNF。为了比较研究,将  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的添加量分别为 1.2 和 1.5 g 时所得产物记为 1.2Co/CNF 和 1.5Co/CNF。将纺丝溶液中不含  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的情况下,碳化温度为 1000 °C 时得到的产物记为 CNF。

#### 2.3.3 $\text{Co}_9\text{S}_8+x\text{Co/CNF}$ 的制备

采用高能球磨法将  $x\text{Co/CNF}$  掺杂到  $\text{Co}_9\text{S}_8$  中( $x=1, 1.2, 1.5$ )。具体操作是,将  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金和占其质量 5%

的  $x\text{Co/CNF}$  放入到充满氩气的球磨罐中密封, 球粉比为 10 : 1, 球磨 5 min 制备出复合材料, 并分别标记为  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co/CNF}$  和  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.5\text{Co/CNF}$ 。

## 2.4 样品表征

采用 Rigaku Ultima VI X 射线衍射仪 (铜靶  $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) 对材料的晶相结构进行分析, 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ ; 对材料的表面形貌则通过 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜进行观察。

## 2.5 电化学及动力学性能测试

模拟电池的制备过程如下: 将 0.2 g  $\text{Co}_9\text{S}_8 + x\text{Co/CNF}$  和 1 g 羰基镍粉在研钵中充分研磨混合, 装入模具中并通过压片机在 10 MPa 的压力下保持 2 min 压制出直径为 10 mm 的圆板。将制备的负极片用点焊机与镍片连接作为负极极耳, 用泡沫镍将负极包裹并用点焊机将泡沫镍封口。正极片的主要成分为  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 用隔膜将负极片包裹一周并固定在两片正极片中间, 用镍丝将整体缠绕 3 周, 用点焊机将两片正极片与一条镍片相连。使用 100 mL 的塑料瓶作电解槽, 倒入浓度为  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液没过电极, 静置一段时间使电池材料充分浸润。

复合材料的放电容量和高倍率容量测试是在 LAND 电池测试系统上进行的。对于充放电循环试验, 充电电流密度设置为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电电流密度设置为  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 截止电压为  $-0.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ )。此外,

设置放电电流密度梯度从 30 到  $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  来测试电极的高倍率放电能力。为了研究复合材料的动力学性能, 通过科斯特电化学工作站测试了电极的电化学交流阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 和线性极化曲线。对在充满电状态下放电至 50% 深度的电极, 在  $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$  频率范围内测得了奈奎斯特图, 并通过 Z-VIEW 软件拟合出电极的电荷转移电阻  $R_{\text{ct}}$ 。线性极化曲线则是以  $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的速率进行扫描, 电压范围为  $-5$  至  $5 \text{ mV}$ 。为了研究材料在碱性溶液中的抗腐蚀性能, 进行了动电位极化曲线测试, 扫描电压设置为  $-1.4 \sim 0.4 \text{ V}$ , 最后, 通过对动电位极化曲线的拟合确定出腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$ 。

## 3 结果与讨论

图 1a 是 PAN 和 Co/PAN 碳化后的 XRD 图谱。图 1a 中在  $24.1^\circ$  和  $43.4^\circ$  出现的两个衍射峰分别对应于 C 的 (002) 和 (110) 晶面; 对于添加了 Co 的样品, 多出现的几个衍射峰对应于 Co 的存在, 这与之前报道的文献结果一致<sup>[9]</sup>。图 1b 是  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金掺杂了具有不同 Co 含量的 Co/CNF 后复合材料的 XRD 图谱。 $\text{Co}_9\text{S}_8$  的衍射峰符合标准图谱 (JCPDS No. 86-2273) 和文献数据结果<sup>[10]</sup>。加入 Co/CNF 后, 衍射峰的强度变低, 图谱与  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的相似。此外, 复合材料 XRD 图谱中没有出现新的峰, 表明没有形成新的相, 这是由于掺杂剂含量低且分散均匀。

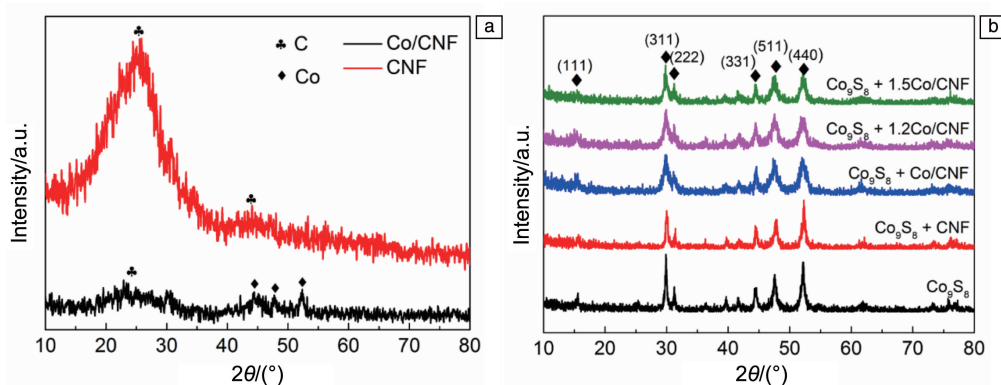


图 1 样品的 XRD 图谱: (a) CNF 和 Co/CNF, (b)  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co/CNF}$  和  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.5\text{Co/CNF}$

Fig. 1 XRD patterns of samples: (a) CNF and Co/CNF, (b)  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co/CNF}$  and  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.5\text{Co/CNF}$

图 2a 显示的是 PAN 经过碳化后得到的 CNF 的 SEM 照片, 可以清楚地观察到 CNF 表面光滑, 呈现出层层堆叠的三维网络结构。图 2b 显示, 加入了 Co 颗粒后得到的 Co/CNF 很好地保持了 CNF 的丝状的网络形貌, 并且 Co 颗粒均匀分散在 CNF 上, 这表明成功地制备出了 Co/

CNF 复合材料, 与 XRD 图谱的结果一致。图 2c 是  $1.5\text{Co/CNF}$  的 SEM 照片, 可观察到在增加了 Co 的含量后, Co 颗粒不仅分布在 CNF 的表面, 在其周围也发生了聚集。图 2d 是不存在 CNF, 只有 Co 颗粒的状态下的 SEM 照片, 可看到大量的 Co 颗粒团聚在一起, 形成了



不规则的块状。表明, CNF 能够很好地分散 Co 纳米颗粒, 防止 Co 粒子的聚集, 使电极材料与电解液充分接触, 从而缩短了电荷转移路径, 加快了氢的传输速度。图 2e 则是  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$  的 SEM 照片,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金表面光滑, 表面有适量的 Co/CNF, 由此可知, 球磨过程中发生的碰撞可使 Co/CNF 锚固并分散在合金表面。

$\text{Co}_9\text{S}_8$  合金及其复合材料的放电容量和稳定性情况如图 3a 所示。所有材料在初始循环时达到最大放电容量, 在第二次循环中迅速降低, 随后保持缓慢升高直至第十个循环左右, 这符合电极的活化过程特征。之后, 放电容量随着循环圈数的增加而缓慢降低, 这是由于在充/放电循环期间有合金元素的溶解和合金块的粉碎。在掺杂

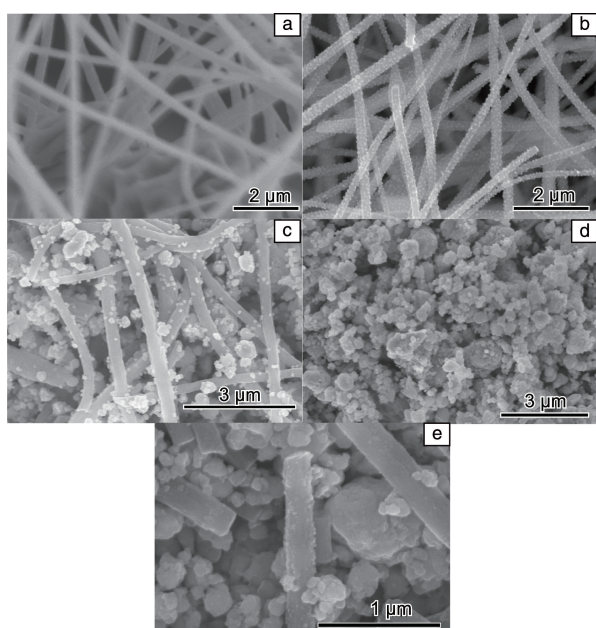


图2 样品的 SEM 照片: (a) CNF, (b) Co/CNF, (c) 1.5Co/CNF, (d) Co 纳米颗粒, (e)  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$

Fig. 2 SEM images of samples: (a) CNF, (b) Co/CNF, (c) 1.5Co/CNF, (d) Co nanoparticles, (e)  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$

了 CNF 和具有不同 Co 含量的 Co/CNF 后, 电极的放电容量均有了不同程度的提升, 复合材料具有比原始合金更高的放电容量。与  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF}$  相比,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF}$  电极材料表现出更好的性能。表 1 总结了各个样品最大放电容量 ( $C_{\max}$ ) 的值, 从大到小依次是:  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co/CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8 + 1.5\text{Co/CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co/CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8$ 。 $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co/CNF}$  复合材料的放电容量最大达到  $566.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.5\text{Co/CNF}$  电极的放电容量反而更低, 这是由于 Co 纳米粒子在 CNF 上聚集反而阻碍了电荷的传输路径, 减缓了电化学反应速度。因此, 适量的 Co/CNF 的添加有助于提升  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金的放电容量, 这归因于提升了合金表面的导电性和催化活性。对于 Co 基合金, Zhang 等<sup>[11]</sup> 认为放电容量的提升是由于 Co 氢化后产生的其他相具有相当关键的催化作用。Wang 等<sup>[12]</sup> 采用球磨法合成了物质的量比为 2:1 的 Co-Si 复合材料, 并研究了该材料作为 Ni-MH 电池负极材料的性能, 认为在电化学反应过程中, 电极所涉及反应包括  $\text{Co}/\text{Co}(\text{OH})_2$  的氧化还原反应和在 Co 基合金表面的电化氢吸附-解吸反应, 前一反应提供了大部分放电容量。图 3b 显示的是  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的首圈放电平台曲线, 各电极的放电平台对应于从合金氢化物中吸解氢的氧化过程。添加了 Co/CNF 的电极的放电平台高于基体  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金, 表明其库伦效率高, 尤其是负载了 1.2Co/CNF 的复合材料的放电平台最高, 这说明该电极的极化阻抗最小, 表面活性更高。表 2 总结了一些镍氢电池常用的储氢合金的类型及其储氢能力和放电容量, 每种合金由于组成和结构的不同, 在储氢能力、放电容量和循环稳定性等方面均存在较大差异。 $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co/CNF}$  表现出最高的放电容量是由于以下 3 点原因: 首先, Co 纳米颗粒充当了电化氢储氢的反应位点, 在充放电反应过程中参与了氧化还原反应。其次, CNF 具有良好的电子导电性, 而且 CNF 较为分散的丝状网络结构可以很好地分散 Co 纳米粒子,

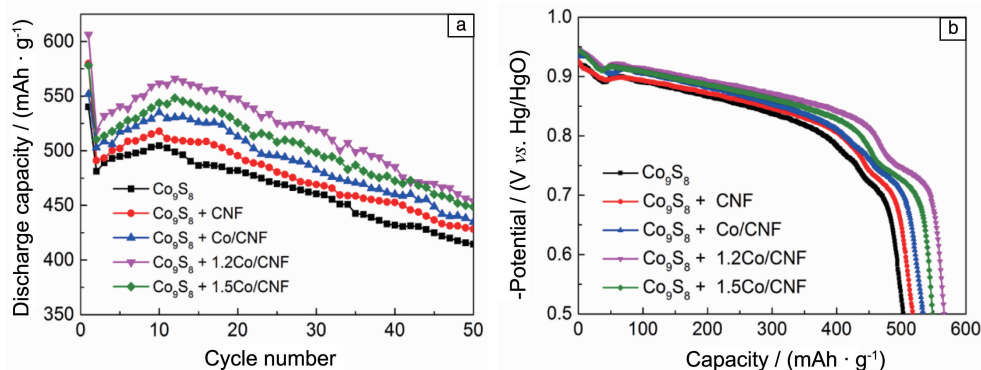


图3  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的放电容量随循环次数增加的变化(a)和首圈放电平台曲线(b)

Fig. 3 Discharge capacity variations after different cycles (a) and discharge voltage curves (b) of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and composite materials

表 1  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的电化学和反应动力学参数Table 1 Electrochemical and kinetic parameters of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and its composites

| Samples   | Max discharge capacity,<br>$C_{\max}/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | High-rate<br>dischargeability <sub>150</sub> /% | $E_{\text{corr}}/\text{V}$ | $i_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_{\text{ct}}/\Omega$ |
|---|--|---|----------------------------|--|------------------------|
| $\text{Co}_9\text{S}_8$                           | 504.7  | 74.2  | -0.936                     | 34.2   | 0.624                  |
| $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF}$              | 517.8  | 75.1  | -0.892                     | 28.3   | 0.597                  |
| $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co}/\text{CNF}$    | 535.1  | 76.8  | -0.881                     | 27.4   | 0.542                  |
| $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co}/\text{CNF}$ | 566.2  | 80.2  | -0.843                     | 24.1   | 0.493                  |
| $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.5\text{Co}/\text{CNF}$ | 548.3  | 78.7  | -0.859                     | 25.7   | 0.526                  |

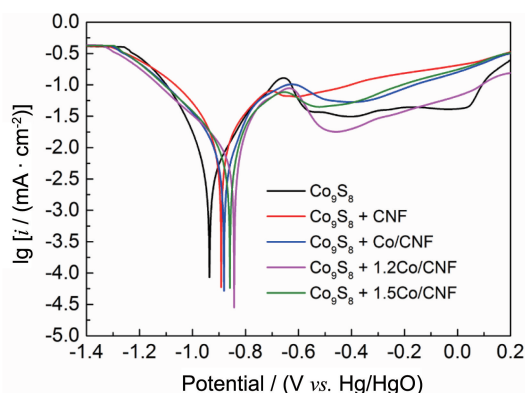
表 2 镍氢电池常用储氢合金的典型特征<sup>[2]</sup>Table 2 Typical characteristics of hydrogen storage alloys for Ni-MH batteries<sup>[2]</sup>

| Type            | Compounds<br>(structure type) | Hydrides                         | Hydrogen<br>storage<br>capacity<br>/(wt%) | Discharge<br>capacity<br>/(mAh · g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|---|--|
| AB <sub>5</sub> | LaNi <sub>5</sub>             | LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> | 1.4                                       | 320  |
| AB <sub>2</sub> | TiMn <sub>2</sub>             | TiMn <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.7                                       | 440  |
| RE-Mg-Ni based  | LaNi <sub>3</sub>             | LaNi <sub>3</sub> H <sub>5</sub> | 1.6                                       | 410  |
| V-based         | VTi                           | VTiH <sub>2</sub>                | 2.0                                       | 420  |
| Mg-based        | Mg <sub>2</sub> Ni            | Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> | 3.6                                       | 500  |

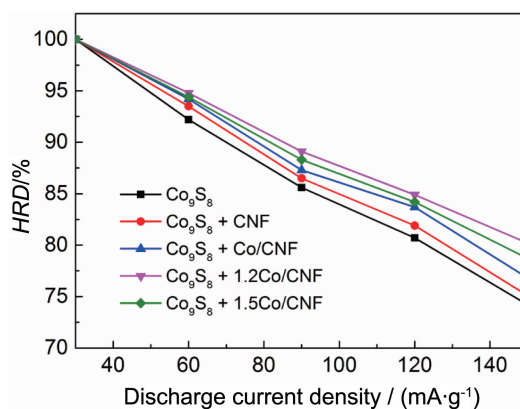
有效地防止 Co 颗粒的聚集；这种特殊的结构还可以缓解体积膨胀引起的应力，在合金表面充当了一层保护层，保持了合金的结构稳定性。最后，Co/CNF 复合材料中的 Co 纳米颗粒和 CNF 在充放电循环期间具有协同效应，比单一添加 Co 和 CNF 的材料表现出更好的性能，因此，该复合材料的放电容量有了较为明显的提升。

为了研究  $\text{Co}_9\text{S}_8$  基复合材料在碱性溶液中的抗腐蚀性，进行了动电位极化曲线测试。 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8 + x\text{Co}/\text{CNF}$  的动电位极化曲线如图 4 所示，由此得到的不同材料的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  的值列于表 1。从图 4 中可以看出，合金在添加了 CNF 和具有不同 Co 含量的 Co/CNF 后， $E_{\text{corr}}$  向正方向移动， $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co}/\text{CNF}$  的  $E_{\text{corr}}$  值更高同时  $i_{\text{corr}}$  的值更低，样品表现出最佳的抗腐蚀性能，说明 Co/CNF 的添加对于合金表面有很好的保护作用，使合金免受碱性电解液的渗透和氧化，从而提高  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金的稳定性，结果符合复合材料的放电稳定性能。

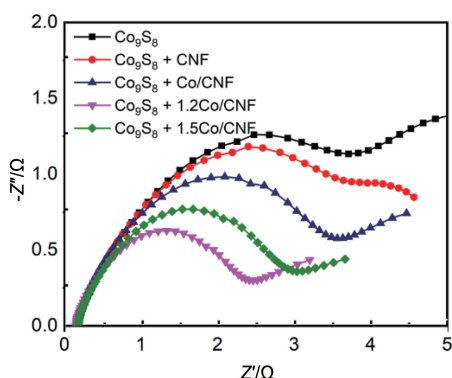
为了研究电极在不同电流密度下的快速充放电能力，各电极的高倍率放电能力 (high-rate dischargeability, HRD, 单位%) 变化如图 5 所示，同时电极的  $\text{HRD}_{150}$  值 (放电电流密度为  $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时的最大放电容量与放电电流密度为  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时的比值) 总结在表 1 中。 $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的  $\text{HRD}_{150}$  大小顺序是： $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co}/\text{CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co}/\text{CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8 + \text{CNF} > \text{Co}_9\text{S}_8$ 。在掺杂了 5% 的 CNF 后，电极的

图 4  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的动电位极化曲线Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and composite materials

容量保持率由  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的 74.2% 提高到了  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 5\% \text{ CNF}$  的 75.1%；加入 5%  $1.2\text{Co}/\text{CNF}$  修饰后又进一步提高到了 80.2%。之前有研究表明，碳纳米纤维修饰的 Ti 基和 Co 基储氢合金表现出改善的 HRD<sup>[13-15]</sup>。在这里，Co/CNF 复合材料修饰的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金比单一 Co 纳米颗粒或 CNF 修饰的 HRD 值更高。

图 5  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料在梯度放电电流密度下的高倍率放电曲线Fig. 5 HRD curves of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and composite materials under gradient discharge current density

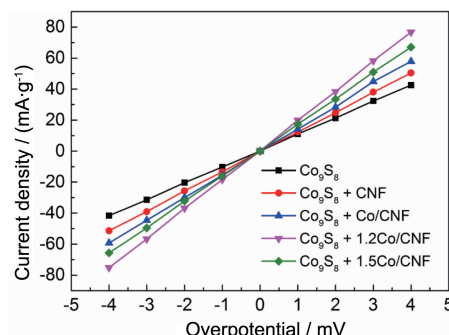
EIS 是研究电化学系统的标准工具, 测试的信号频率范围宽 ( $10^{-2} \sim 10^5$  Hz), 因此可以用来评估氢扩散和电荷转移。对  $\text{Co}_9\text{S}_8$  和  $\text{Co}/\text{CNF}$  修饰后的材料进行了 EIS 分析, 以便更好地了解活性材料修饰前后反应动力学的变化。通过 Z-view 软件拟合 EIS 结果得到图 6 的 Niquisit 曲线, 曲线包含圆弧和直线两个部分, 其中低频区的半圆对应着电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 在添加了活性材料后, 圆弧都有了不同程度的减小。掺杂了 5% 的 CNF 后,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金的  $R_{ct}$  值由 0.624 降低到 0.597  $\Omega$ , 说明由于 CNF 具有良好的电导率, CNF 的修饰可以有效地降低  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金的电荷转移电阻。此外, 与其他复合材料相比,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co}/\text{CNF}$  的  $R_{ct}$  值最小, 为 0.493  $\Omega$ 。Co 具有良好的电催化活性, 负载 Co 纳米颗粒的 CNF 因独特的三维网络结构可以进一步降低基体合金的电阻值。Co/CNF 的修饰有助于氢的快速传输, 从而增强了  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金的电化学反应动力学和电化学性能。

图6  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的 Niquisit 曲线Fig. 6 Nyquist curves for  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and composites

进一步研究了  $\text{Co}/\text{CNF}$  对电极/电解质界面电化学活性的影响, 通过交换电流密度  $I_0$  来评估电极的表面电荷转移率, 图 7 为  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其几种复合材料的线性极化曲线。 $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co}/\text{CNF}$  的交换电流密度最大, 该结果与  $\text{HRD}_{150}$  结果一致, 说明了电荷转移率与电极的动力学特性之间呈正相关。事实上, 在电极的充放电过程中, 电极表面会形成高阻抗材料, 降低了电极表面的电荷转移率。CNF 可以增强电极的耐腐蚀性和导电性, 此外, 通过掺杂具有电催化活性的 Co 纳米颗粒可以加速电极表面和电解质之间的电荷转移<sup>[16]</sup>, 从而增强电极的动力学性能。

## 4 结论

通过简单的静电纺丝和退火工艺制备了 Co 纳米颗粒/碳纳米纤维 ( $\text{Co}/\text{CNF}$ ) 复合材料, 采用高能球磨法用具有不同 Co 含量的  $\text{Co}/\text{CNF}$  对  $\text{Co}_9\text{S}_8$  合金进行修饰。经

图7  $\text{Co}_9\text{S}_8$  及其复合材料的线性极化曲线Fig. 7 Linear polarization curves of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and composite materials

$1.2\text{Co}/\text{CNF}$  修饰的合金电极显示出更高的放电容量 ( $566.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 其中 Co 纳米粒子催化了充放电过程中的可逆氧化还原反应; 具有独特的三维网络结构的 CNF 具有良好导电性, 且可负载着 Co 纳米粒子, 又在合金表面充当了保护层, 减缓了基体合金的体积膨胀和应力作用, 并且 Co 的溶解和氧化可以在  $\text{Co}/\text{CNF}$  保护层的作用下得到抑制, 使得电极的循环稳定性和高放电电流密度下的容量保持率得到进一步提升。此外,  $\text{Co}_9\text{S}_8 + 1.2\text{Co}/\text{CNF}$  具有最大的交换电流密度和最小的电荷转移电阻值。其改善的反应动力学可归因于  $\text{Co}/\text{CNF}$  独特的三维网络均匀负载 Co 纳米颗粒, 可以增加合金的比表面积。总之, Co 与 CNF 发挥了协同效应, 在充放电过程中可以有效地提高  $\text{Co}_9\text{S}_8$  材料的耐腐蚀性, 促进电荷转移和氢扩散, 从而提高  $\text{Co}_9\text{S}_8$  储氢合金的电化学性能。

## 参考文献 References

- [1] ANDERSSON J, GRÖNKVIST S. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(23): 11901-11919.
- [2] KANG J, YAN F, ZHANG P, et al. Energy[J], 2014, 70: 618-625.
- [3] GENG M, NORTHWOOD D O. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2003, 28(6): 633-636.
- [4] ZHANG Y H, ZHANG W, GAO J L, et al. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(41): 21588-21599.
- [5] DAVIDS M W, MARTIN T, LOTOTSKYY M, et al. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(25): 13658-13663.
- [6] LIU H, TAN L Y, GUO Y L, et al. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(45): 24800-24809.
- [7] SEIFI S, MASOUM S. Journal of the Electrochemical Society[J], 2020, 167(11): 110539.
- [8] SEO M D, KIM A, JUNG H. Journal of Solid State Chemistry[J], 2019, 269: 151-157.
- [9] WANG Q S, JIN F F, LIU D Y, et al. Solid State Sciences[J], 2020, 108: 106382.
- [10] WANG P, LI C Y, WANG W G, et al. Chinese Chemical Letters[J], 2018, 29(4): 612-615.
- [11] ZHANG Y H, JIAO L F, YUAN H T, et al. International Journal of



- Hydrogen Energy[J], 2008, 33(4): 1317-1322.
- [12] WANG Y, LEE J M, WANG X. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(4): 1669-1673.
- [13] ZHAO J X, LV J, LIU D Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2022, 47(1): 490-500.
- [14] SUN Y, LIU D Y, LIU W Q, *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2021, 157: 110235.
- [15] ZHAI X J, LI Z, ZHOU X J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(55): 29356-29364.
- [16] LIN J, SUN L S, CAO Z Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2016, 222: 1716-1723.

(编辑 惠 琼)



专栏特约编辑刘永锋



特约撰稿人胡建江



特约撰稿人李志念



特约撰稿人邹勇进



特约撰稿人李超

**刘永锋:**男, 1977 年生, 浙江大学求是特聘教授, 博士生导师, 获国家高层次人才项目资助, 曾获评国家高层次青年人才。主要从事金属氢化物储氢材料的设计、合成、性能调控及其多功能化应用的研究, 先后承担/完成国家基金委、科技部、教育部、浙江省科技厅等的科研项目 26 项。获授权发明专利 50 余项(其中美国专利 1 项、日本专利 2 项)。在 *Nature Communications*, *Advanced Materials*, *Energy & Environmental Science* 等国际著名期刊上发表学术论文 250 余篇, 引用总计 10 000 余次, H 因子为 53。2019 年获浙江省自然科学奖一等奖(排名第二), 入选由 Elsevier 发布的 2014 年中国高被引学者榜单。担任中国可再生能源学会青年工作委员会副主任委员、中国能源学会专家委员会委员、杭州市能源学会常务理事、*Rare Metals*

编委、《中国材料进展》青年编委。

**胡建江:**男, 1963 年生, 烟台大学化学化工学院教授, 国家海外重点人才计划专家。1999 年获德国德累斯顿工业大学化学专业博士学位, 1999~2001 年在德国马普高分子研究所(MPIP)从事博士后研究, 2001~2004 年在新加坡国立大学(NUS)担任淡马锡高分子功能薄膜实验室负责人, 2008~2014 年在德国卡鲁理工纳米技术研究所(INT)工作, 2014~2019 年在湖北航天化学技术研究所担任重点实验室主任、研究员。主要从事固体储氢材料研究开发, 包括金属类、复合金属氢化物储氢材料的催化改性和与高温质子交换膜燃料电池对接。已承担航天联合基金项目、高能原材料降感研究项目等多项国防科研项目。在 SCI 收录期刊发表学术论文 80 余篇, 担任多

本国际期刊的审稿人。

**李志念:**男, 1982 年生, 博士, 正高级工程师, 北京有色金属研究总院博士生导师。2004 年于中南大学获得学士学位, 2015 年于法国东巴黎大学获得博士学位。长期从事固态储氢材料与技术研发工作, 先后主持国家重点研发计划、国家自然科学基金等的资助项目 20 余项, 研制出国内首套燃料电池客车、物流车、叉车和应急发电车等用固态储氢装置和多种规格固定式固态储氢系统。在国际著名学术期刊发表论文 50 余篇, 获授权发明专利 40 余项。获省部级一等奖 3 项、二等奖 2 项。现担任中国可再生能源学会青年工作委员会副主任委员、北京市科技专家库氢能领域专家。

**邹勇进:**男, 1978 年生, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院教授、博士生导师。于 2008 年在中国科学院大连化

学物理研究所获得博士学位, 2008~2011 年在美国马里兰大学从事博士后研究, 2011 年 11 月加入桂林电子科技大学, 2012 年 12 月晋升教授。主要从事储氢材料、制氢材料、电极材料的研究, 曾主持和参与多项国内外科研基金项目。在国内外重要学术期刊发表研究论文 200 余篇, 被他人引用达 4000 余次, 获授权中国专利 10 项。广西杰出青年基金获得者, 广西创新研究团队负责人。

**李超:**男, 1985 年生, 中国计量大学材料与化学学院副教授、硕士生导师。2009 年于南京工业大学获得学士学位, 2014 年于浙江大学获得工学博士学位, 导师为潘洪革教授和刘永锋教授。研究内容涉及金属氮氢复合储氢材料、金属氢化物储氢材料和锂离子电池负极材料。已在 *Journal of Materials Chemistry A*, *ACS Applied*



特约撰稿人刘万强

*Materials & Interfaces*, *Journal of Energy Chemistry* 等重要学术期刊发表 SCI 论文 30 余篇, 获授权发明专利 5 项。

**刘万强:**男, 1979 年生, 长春理工大学材料科学与工程学院教授、博士生导师。主要从事金属电池电极材料保护等的基础研究和高寒地区宽温储能技术开发。承担科技部重点研发计划国际合作项目、国家自然科学基金项目和吉林省科技厅重点研发计划项目等, 在 *ACS Energy Letters*, *Chemical Engineering Journal*, *Nano Research* 等重要学术期刊发表学术论文 70 余篇。