

# 纳米金刚石/竖立石墨烯复合三维电极的制备及电化学性能研究\*

蒋梅燕 王平 陈爱盛 陈成克 李晓 鲁少华 胡晓君†

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

(2022 年 4 月 17 日收到; 2022 年 6 月 20 日收到修改稿)

金刚石/石墨烯复合电极因能发挥金刚石组分的低背景电流和宽电势窗口, 且兼具石墨组分的高电化学活性, 引起了人们的广泛关注. 本文采用热丝化学气相沉积方法, 通过调控短时生长时间, 在纳米金刚石单颗粒层表面的竖立石墨烯片中嵌入纳米金刚石, 形成复合三维电极. 结果表明, 当竖立石墨烯片顶部生长了纳米金刚石时, 电极显示较宽的电势窗口 (3.59 V) 和极低的背景电流 ( $1.27 \text{ mA/cm}^2$ ), 片层顶部少层石墨包覆纳米金刚石晶粒的复合结构是拓宽电势窗口和降低背景电流的关键. 随着生长时间延长, 竖立片层长大, 纳米金刚石晶粒嵌入到片层中, 构建了新型的纳米金刚石/石墨烯复合竖立片层结构; 有序的石墨结构使得电化学活性面积增大为  $677.19 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  和比电容增至  $627.34 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ , 石墨组分增多使得电势窗口变窄, 嵌入片层中的纳米金刚石有效地降低背景电流. 本研究提供了一种热丝化学气相沉积方法制备纳米金刚石/石墨烯复合三维电极的新方法, 并为充分发挥金刚石/石墨烯复合薄膜的协同效应提供了一种新思路.

**关键词:** 纳米金刚石, 竖立石墨烯, 电极, 电化学性能

**PACS:** 81.05.uj, 81.05.ue, 81.07.-b, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220715

## 1 引言

碳材料具有多样的杂化结构, 包括四面体  $\text{sp}^3$ 、三角  $\text{sp}^2$  或线性  $\text{sp}$ , 提供可贵且丰富的物化性质, 在电化学领域引起了持久的关注 [1–3].  $\text{sp}^3$  杂化的金刚石表现出卓越的特性, 包括高机械强度、化学惰性、高导热性和良好的生物相容性等. 硼掺杂金刚石具有出色的电化学性能, 如宽电势窗口和低背景电流 [4–6]. 但其对反应物的吸附性弱、电化学活性弱和表面积低等不足, 导致了电解灵敏度低、电容小和电催化活性差等问题 [7–13], 在一定程度上限制了其应用.  $\text{sp}^2$  的石墨 (烯) 具有高导电性, 且对

反应物有很强的吸附速率, 其边缘面比基面更具电化学活性 [14–17].

上述  $\text{sp}^3$  金刚石和  $\text{sp}^2$  石墨 (烯) 在电化学领域互补的特性给研究者们提供了将两者复合, 发挥其协同效应的思路, 使得复合电极同时具备宽的电势窗口、低的背景电流和高的电化学活性等诸多优势 [18,19]. Vlasov [20] 和 Arenal 等 [21] 首次报道了采用微波等离子体增强化学气相沉积法 (MWCVD) 在  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$  气体混合物中合成金刚石/石墨 (D/G) 纳米线, 由直径为 5–6 nm 的金刚石核封装在石墨壳中组成, 石墨鞘具有高导电性. 随后 Lin 课题组 [22–25] 报道了 D/G 纳米线薄膜的电化学性能, 其在 KCl 水溶液中具有很宽的电化学电

\* 国家自然科学基金联合重点基金 (批准号: U1809210)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFE0133200)、国家国际科技合作计划 (批准号: 2014DFR51160)、浙江省重点研发计划一带一路国际合作项目 (批准号: 2018C04021)、国家自然科学基金 (批准号: 50972129, 50602039, 11504325, 52002351, 52102052) 和浙江省自然科学基金 (批准号: LQ15A040004, LY18E020013, LGC21E020001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [huxj@zjut.edu.cn](mailto:huxj@zjut.edu.cn)

势窗口 (约 3 V)、较低的背景电流和在  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  氧化还原体系中较高的电化学活性. 最近, Zhai 等<sup>[26]</sup> 报道了一种在 MWCVD 腔体中高  $[\text{CH}_4]/[\text{H}_2]$  比率下生长的纳米 D/G 复合膜, 具有较粗的金刚石杆, 包裹在薄石墨壳中 (约 4 nm), 呈现出更宽的电势窗口 (3.18 V), 较低的背景电容 ( $127 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 以及良好的电化学活性. 同年 Yu 等<sup>[27]</sup> 制备得到氮掺杂 D/G 复合电极, 最大电化学电位窗口为 3.1 V, 与掺硼金刚石相当, 获得的比电容为  $147 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 由于石墨壳边缘具有更高的电荷密度<sup>[25,15]</sup>, 在电化学反应时主要是石墨壳边缘发生反应, 而金刚石核被较厚石墨包覆, 难以直接参与电化学反应, 因此不能充分发挥金刚石的优势<sup>[28]</sup>. 同时, 上述复合方式以平面连续的薄膜为主, 缺少更大的比表面积来提供有效的电化学活性.

针对以上问题, 研究者将电化学活性的碳纳米壁与金刚石复合, 构造丰富比表面的三维 (3D) 复合电极<sup>[29,30]</sup>. 2019 年 Banerjee 等<sup>[31]</sup> 采用 MWCVD 将石墨烯纳米墙生长在 B 掺杂的金刚石上, 合成出硼掺杂金刚石复合的石墨烯纳米墙 (B-D/CNW) 电极, 所得到的电容提升至  $430 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 同年 Huang 课题组<sup>[32]</sup> 合成了 CNWs 和金刚石纳米壁混杂的新型 D/CNWs 薄膜, 作为 CuO 催化剂的模板, 得到宽线性范围 ( $0.5\times 10^{-6}$ — $4\times 10^{-3}$  m)、高灵敏度 ( $1650 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ ) 和低检测限 ( $0.5\times 10^{-6}$  M) 的优良电极. 随后该课题组<sup>[33]</sup> 采用 MPCVD 继续调控了上述复合膜的  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比率和微结构, 认为  $\text{sp}^3\text{C}$ 、低的 C-O 含量和表面疏水性是其获得极低的背景电容 ( $2.34$ — $3.56 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和较宽的电位窗口 ( $2.45$ — $2.72$  V) 的主要因素. 上述报道合成了两种复合方式的电极, 一是金刚石作为 CNWs 的衬底复合, 二是金刚石纳米片与 CNWs 物理混杂复合结构. 由此可见, 虽然金刚石裸露参与直接电化学反应, 但电极的电势窗口并无明显提升, 这是由于金刚石与 CNWs 结构相互独立, 未能充分发挥两者复合的优势.

在我们的前期研究中, 通过调节热丝化学气相沉积 (HFCVD) 的生长气压, 得到纳米金刚石和少量石墨烯杂化 (NCD-G) 的平面电极, 极大拓宽了电势窗口 (3.89 V), 降低了背景电流 ( $<20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )<sup>[34]</sup>, 说明金刚石和少量/薄层的石墨烯复合可扩大发挥金刚石的优势. 随后, 我们也采用 HFCVD 法在纳米金刚石单颗粒层 (SPL) 表面制备出高边缘缺陷

密度的竖立石墨烯 (VGs) 片, 得到高比表面积和高效电催化活性的三维电极<sup>[35]</sup>. 最近, 我们在 SPL 上调控时间生长 VGs 时, 发现 VGs 和纳米金刚石 (NDs) 交替地周期性出现, 竖立石墨烯片演化为长带状和石墨针, 最终转变为金刚石的现象<sup>[36,37]</sup>. 这意味着在 VGs 的生长过程中会出现纳米金刚石. 如果缩短 VGs 生长时间, 有望精细调控 NDs 组装在 VGs 中的不同位置, 以调节 NDs 暴露于电解液中的程度, 从而探索其对电化学性能的影响, 获得电势窗口宽、背景电流低且具备高电化学活性的新型三维复合电极, 定义为 NDs-VGs-SPL 电极. 基于此, 本文提出通过调控竖立石墨烯片的生长时间, 在 VGs 的生长过程中引入 NDs, 进而调控薄膜电极与溶液接触界面位置的微结构和组分, 研究其对电化学及电容特性的影响规律, 为实现纳米金刚石/石墨烯复合薄膜在电化学电极的应用奠定基础.

## 2 实验与测试

采用金刚石粉 (500 nm 粒径) 与甘油 (丙三醇) 以 1 g:100 mL 的比例配制成的金刚石研磨膏, 打磨单晶 (100) 硅片 20 min. 用去离子水冲洗, 氮气吹干备用. 采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 两步法进行样品制备. 第一步是在单晶硅表面生长单颗粒分散的纳米金刚石 (SPL) 薄膜<sup>[38]</sup>. 通入气体为丙酮和氢气, 丙酮采用氢气鼓泡的方式带入反应腔体中, 丙酮和氢气的流量比为 90:200 sccm. 工作气压为 1.6 kPa, 钨丝高度为 7 mm, 生长功率为 2200 W, 生长时间为 20 min. 第二步, 在 SPL 薄膜的单分散乳突颗粒表面生长纳米金刚石/竖立石墨烯复合片层 (NDs-VGs-SPL). SPL 薄膜生长完成后, 迅速降低功率至 1800 W, 关闭氢气流量, 将丙酮中鼓入的氢气流量增加至 100 sccm. 控制此过程中的生长时间为 1.5, 2, 2.5 和 3 min 来获得不同生长状态的竖立复合片层, 样品分别标记为 NDs-VGs-SPL-1.5, NDs-VGs-SPL-2, NDs-VGs-SPL-2.5 和 NDs-VGs-SPL-3.

采用全自动光学接触角测试仪 (OCA30) 表征样品表面的润湿性. 采用 CHI760D 电化学工作站通过循环伏安法 (CV) 检测 NDs-VGs-SPL 薄膜的循环伏安曲线 (CV 曲线). 测试过程中 NDs-VGs-SPL 薄膜作为工作电极, AgCl 电极为参比电极,

铂电极为对电极, 扫描速度为 100 mV/s, 工作电极面积为  $0.1257\text{ cm}^2$ . 以摩尔浓度为 1 M 的 KCl 溶液为电解质溶液测试样品的 CV 曲线, 计算获得电极的电势窗口和背景电流特性. 以摩尔浓度 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ +1 M KCl 溶液为电解质溶液检测样品的电化学氧化还原的可逆性及电化学反应活性面积; 以摩尔浓度为 1 M 的 KOH 溶液为电解质溶液测试样品的 CV 曲线, 获得电极的双电层电容特性. 采用 FEI 公司的场发射扫描电镜 (Nova Nano 450) 观察样品的表面形貌. 采用入射波长为 532 nm 的显微共焦激光拉曼光谱仪 Raman(HR-800) 和高分辨透射电子显微镜 (Talos S-FEG) 对薄膜的组分和微结构进行深入分析.

### 3 结果与讨论

图 1 为不同 VGs 生长时间获得的复合薄膜的表面和截面形貌图. VGs 生长时间为 1.5 min 时, SPL 表面无显著 VGs 结构 (图 1(a) 和图 1(e)); 2 min 时, 逐渐出现细小的 VGs 且顶部被小颗粒覆盖 (图 1(b) 和图 1(f)), 再到 2.5 min 时细小的 VGs 逐渐增多 (图 1(c) 和图 1(g)), 直至 3 min 时 VGs 生长成显著的竖立片状 (图 1(d) 和图 1(h)). 图 1(a)—(d) 中可见薄膜上的乳突颗粒从分散态 (图 1(a))

逐渐变得密集 (图 1(b)—(d)). 电极的静态水接触角都约为  $140^\circ$ , 表现为高疏水特性. 图 1(i)—(l) 的截面图显示了薄膜厚度从  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  增加到约 1 和约  $1.3\text{ }\mu\text{m}$ , 说明 VGs 逐渐长高. 由此可见, 增加 VGs 的生长时间, SPL 表面的 VGs 从冒出到连续长大; 这表明可以通过调控第二步骤的生长时间来获得 VGs 的不同生长阶段, 从而得到具备不同微结构的系列薄膜电极.

为了进一步确认系列薄膜电极的微结构及组分, 测试了样品的 Raman 光谱和 HRTEM 形貌. 图 2(a) 为  $800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  波段的光谱及其拟合图. 当 SPL 表面无显著 VGs 时 (生长时间为 1.5 min), 谱图包含有  $1150, 1248, 1332, 1350, 1475$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  六个特征峰位, 表现为纳米金刚石薄膜的特征光谱. 其中  $1150$  和  $1475\text{ cm}^{-1}$  峰归结于晶界上 TPA 的  $\text{sp}^2\text{C-C}$  振动, 这种振动与薄膜中反式聚乙炔相关 [39];  $1248\text{ cm}^{-1}$  峰由晶粒尺寸较小的金刚石簇宽化振动态密度和四面体非晶碳引起 [40];  $1332\text{ cm}^{-1}$  处为金刚石峰, 即为  $\text{sp}^3$  杂化碳 [39];  $1350\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{sp}^2$  键合碳相关的无序态或缺陷 D 峰和  $1580\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{sp}^2$  键合碳的 G 峰 [41]. 当生长了 VGs 时 (生长时间为 2, 2.5 和 3 min), 谱图表现出  $1248, 1350, 1475, 1580$  和  $1620\text{ cm}^{-1}$  五个特征峰位, 其中  $1620\text{ cm}^{-1}$  处为石墨

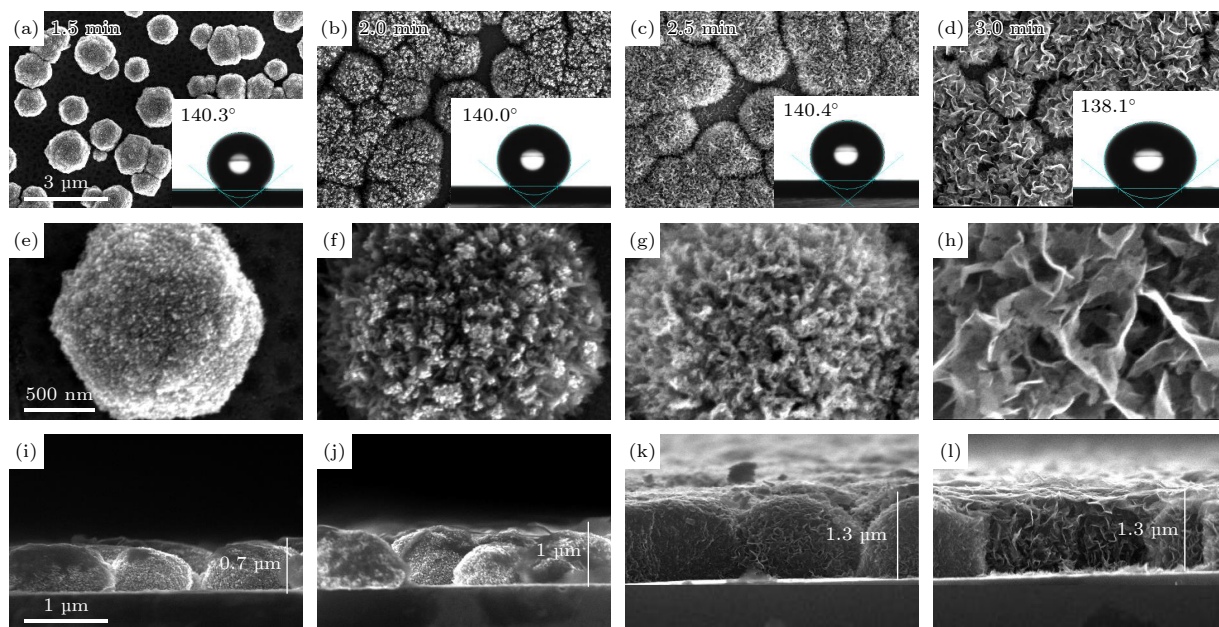


图 1 不同生长时间下复合薄膜的 FESEM 形貌和截面图, 内插图为对应样品的静态水接触角图 (a), (e), (i) 1.5 min; (b), (f), (j) 2 min; (c), (g), (k) 2.5 min; (d), (h), (l) 3 min

Fig. 1. FESEM images for frontal and cross-sectional morphologies of composite films under different growth times, the inset images show the static water contact angle diagram from the corresponding samples under different growth times: (a), (e), (i) 1.5 min; (b), (f), (j) 2 min; (c), (g), (k) 2.5 min; (d), (h), (l) 3 min.



边缘缺陷相关 D' 峰<sup>[42]</sup>. 图 2(b) 为 2200—3100  $\text{cm}^{-1}$  波段光谱图, 有 2450, 2700 和 2950  $\text{cm}^{-1}$  三个特征峰位, 分别对应于单层或少层石墨烯相关的非声子色散的倍频拉曼吸收 2450  $\text{cm}^{-1}$  峰<sup>[42]</sup>, 单层或少层石墨烯相关的声子完全色散的倍频拉曼 2700  $\text{cm}^{-1}$  处的 2D 峰和辅助缺陷表达相关的 2950  $\text{cm}^{-1}$  处的 D+D 峰<sup>[43]</sup>. 随着竖立片层的生长, 这三个峰逐渐变得显著, 说明石墨烯含量增加.

拟合所得部分参数已列于表 1 和图 2(c). 随生长时间增加, SPL 表面的 VGs 长大且数目增多,  $I_{\text{TPA}}/I_{\text{SUM}}$  值逐步减小, 说明晶界处反式聚乙炔含量降低. G 峰的半峰宽值 ( $\text{FWHM}_G$ ) 显著下降, 说明石墨的结构更为有序.  $I_{2D}/I_G$  值逐渐增大, 说明石墨层数减少, 更接近石墨烯的结构. 因此, 当无片层结构时, 1.5 min 样品的成分以纳米金刚石和非晶碳相为主; 生长时间为 2 min 时, 样品表面细小 VGs 出现, 非晶碳相急剧下降, 石墨组分明显增多且有序程度增加. VGs 继续生长至 2.5 min 时, 非晶碳含量略微减小, 有序石墨继续增多. 当生长

时间为 3 min 时, VGs 生长成明显的竖立片状, 样品中晶界的反式聚乙炔含量降至极低值, 石墨变得更加有序, 此时  $I_{2D}/I_G$  值最大, 为最接近单层石墨烯的结构.

图 3(a)—(d) 为系列样品低倍率下的 HRTEM 图, 内插图为该样品的选区电子衍射图 (SAED). 图 3(e)—(h) 为系列样品颗粒边缘区域放大的高分辨透射电镜图. 由图 3(a) 可见, 1.5 min 样品的颗粒边缘无片层结构, SAED 显示为金刚石的多晶衍射环和非晶碳形成的明亮的弥散内晕. 图 3(e) 中区域 1 的放大图 (图 3(e1)) 显示了 NDs 晶粒并由晶界处的非晶碳包覆, 尺寸约为 10—20 nm, 说明薄膜由 NDs 和晶界中的非晶碳相构成. 区域 2 (图 3(e2)) 对应的 FFT 显示晶面间距 0.203 nm 的金刚石 (111) 面和晶面间距为 0.243 nm 的缺陷金刚石 (111) 面以及内圈弥散晕. 这表明该区域由 NDs 和少量体心立方的缺陷金刚石结构 (i-carbon) 组成<sup>[44,45]</sup>. 因此 NDs-VGs-SPL-1.5 样品由 NDs 及非晶碳相组成, 为纳米金刚石薄膜的特征结构, 与图 1(e) 扫描

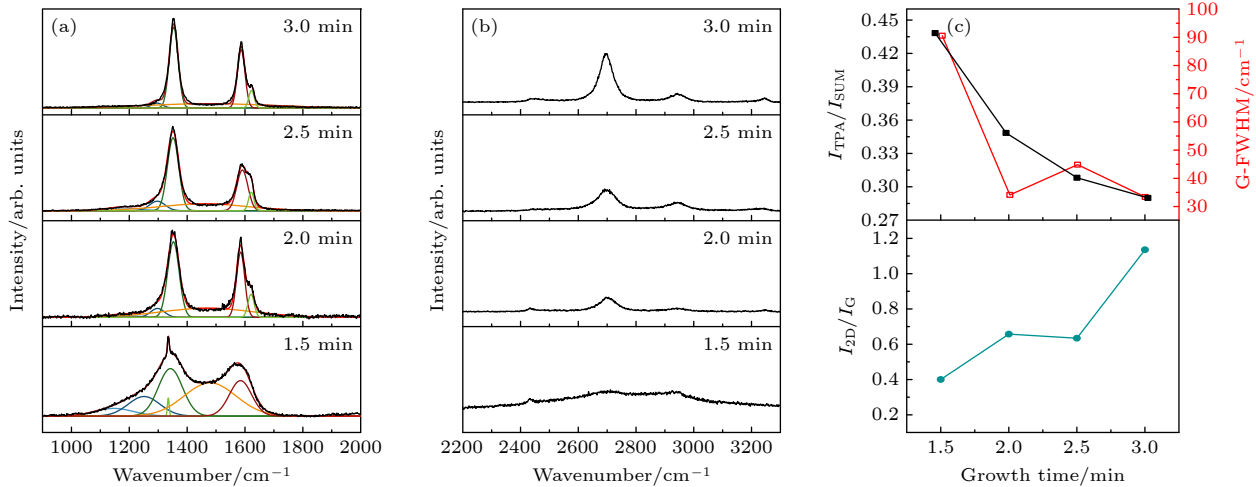


图 2 (a) 样品在 800 到 2000  $\text{cm}^{-1}$  波数的可见光 Raman 光谱及拟合曲线; (b) 样品在 2200 到 3100  $\text{cm}^{-1}$  波数的可见光 Raman 光谱; (c) 样品的 Raman 光谱拟合结果演化图

Fig. 2. Visible Raman spectra of the samples at the range of (a) 800–2000  $\text{cm}^{-1}$  and (b) 2200–3100  $\text{cm}^{-1}$ . (c) The evolution of several typical parameters from the Raman fitting results.

表 1 Raman 光谱拟合结果汇总  
Table 1. Summary of the data from the fitted Raman spectra.

样品	1332/arb. units	D'/arb. units	G/arb. units	$\text{FWHM}_G/\text{cm}^{-1}$	D'/arb. units	2D/arb. units	$I_{\text{TPA}}/I_{\text{SUM}}$	$I_{2D}/I_G$
1.5 min	0.22	0.58	0.43	90.56	—	0.17	0.44	0.40
2.0 min	—	0.84	0.73	44.85	0.26	0.57	0.35	0.65
2.5 min	—	0.85	0.48	34.12	0.22	0.31	0.30	0.63
3.0 min	—	0.92	0.66	33.40	0.21	0.76	0.28	1.14

注: 表格中“—”符号表示 Raman 光谱中未检测到此峰位.

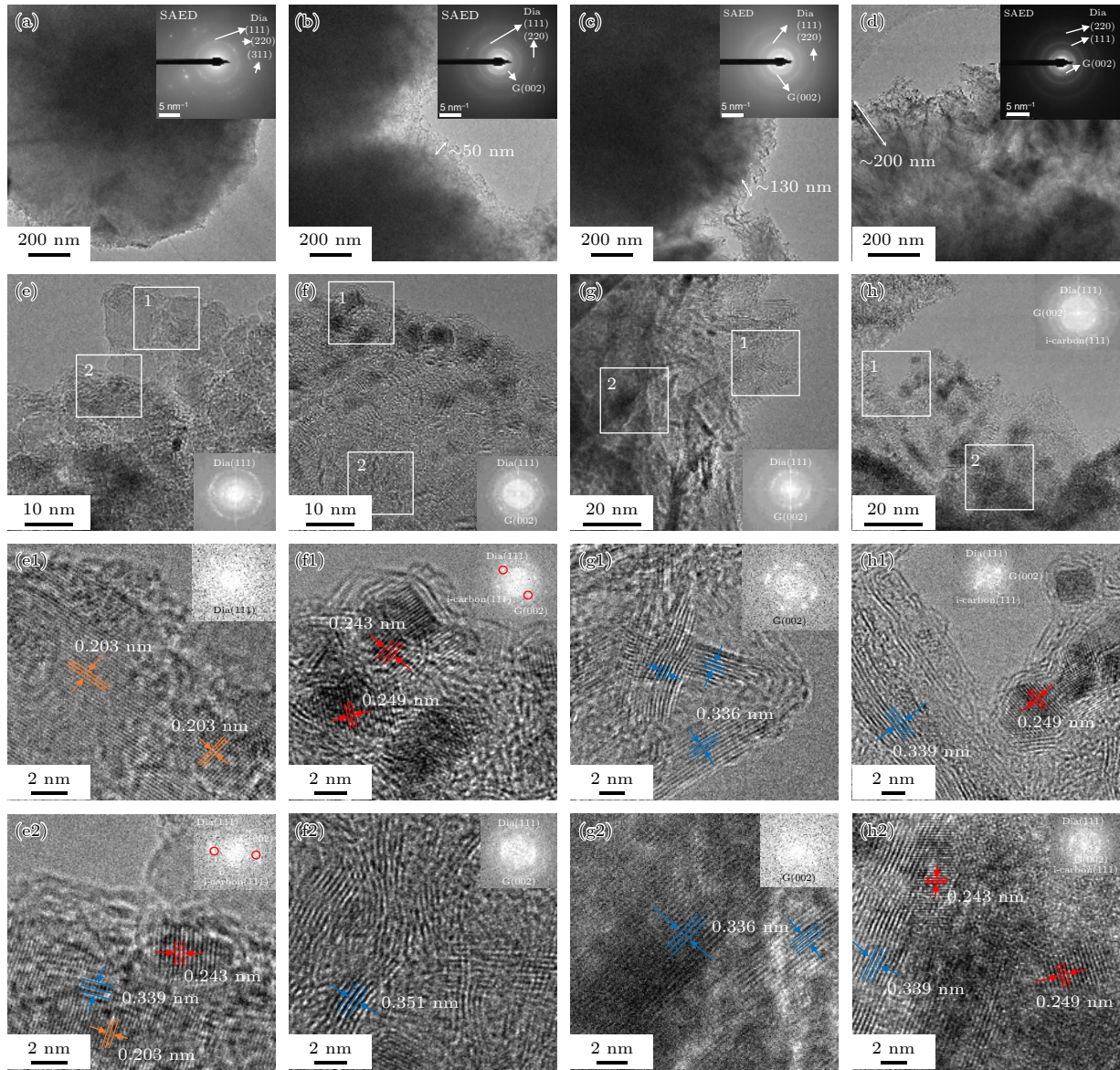


图3 不同生长时间样品的低倍, 高倍和对应白框选定区域的放大图, 及其对应区域的FFT图 (a), (e) 1.5 min; (b), (f) 2 min; (c), (g) 2.5 min; (d), (h) 3 min. (e1)–(h1), (e2)–(h2) 图 (e)–(h) 中对白框选定区域的放大图以及其相应的对应区域的FFT图

Fig. 3. The low- and high-magnificent TEM images with inset corresponding FFTs from samples under different growth times: (a), (e) 1.5 min; (b), (f) 2 min; (c), (g) 2.5 min; (d), (h) 3 min. (e1)–(h1), (e2)–(h2) are enlarged images and corresponding FFTs of the selected areas in the corresponding white boxes in Figure (e)–(h).

电镜的结果一致.

图3(b)中可以看到2 min样品的颗粒表面出现细小片层, 高度约为50 nm, 内插SAED显示金刚石的多晶衍射环和石墨(002)取向衍射环, 说明该竖立片层为金刚石和石墨复合组成. 图3(f)的区域1显示VGs头部连续分布了纳米晶粒团簇. 局部区域放大图3(f1)和FFT显示晶面间距为0.206和0.243 nm, 属于金刚石(111)面和体心立方的缺陷金刚石结构<sup>[44,45]</sup>, 说明VGs顶部连续覆盖了NDs和i-carbon晶粒. 这些晶粒四周被少层的石墨包

覆, 替换了原晶界处的非晶碳相, 是引起Raman光谱中石墨的半峰宽 $\text{FWHM}_G$ 值急剧减少的原因之一. 值得注意的是, VGs的根部(图3(f)的区域2及对应的放大图3(f2)), 显示了大量交错的石墨条纹和少量的NDs晶粒(见对应的FFT), 说明该样品中存在大量晶体石墨, 使得Raman光谱中石墨峰的半峰宽 $\text{FWHM}_G$ 值急剧减小. 因此, NDs-VGs-SPL-2样品的VGs结构为根部以石墨烯为主, 顶部覆盖了少层石墨烯包覆的NDs.

当生长时间为2.5 min时, 颗粒表面VGs长



高至约 130 nm (图 3(c)), 较 NDs-VGs-SPL-2 样品中 VGs 的长度明显增加. 内插 SAED 显示金刚石的多晶衍射环和石墨衍射环, 说明该竖立片层仍由金刚石和石墨复合组成. 图 3(g) 中区域 1(图 3(g1)) 显示 VGs 头部为裸露的多层石墨条纹叠加, 区域 2 (图 3(g2)) 显示 VGs 的根部为更多层的石墨条纹. 这说明随着生长时间延长至 2.5 min 时, VGs 头部的 NDs 晶粒逐渐被生长的石墨片层覆盖掩埋在 VGs 底部, 与图 1(g) 扫描电镜中观察到片层长大且顶部颗粒消失一致. 因此, NDs-VGs-SPL-2.5 样品中的 VGs 结构根部为多层石墨, 顶部以多层石墨烯为主.

图 3(d) 中颗粒表面生长有显著的片层结构, 高度约 200 nm, 内插 SAED 显示为金刚石 (111), (220) 取向的多晶衍射环和更明亮的石墨 (002) 取向衍射环, 表明 VGs 进一步长大, 石墨含量增多, 片层之中夹杂 NDs 颗粒. 图 3(h) 的区域 1 显示了 VGs 顶部两种不同结构, 分别为多层石墨条纹和少层石墨包覆 NDs 团簇的结构, 分布在薄石墨烯片层之间. 区域 2(图 3(h2)) 显示 VGs 根部为多层的石墨条纹和金刚石的晶粒结构, 说明 NDs 晶粒嵌入到竖立石墨片层之中. 因此, NDs-VGs-SPL-3 样品中的 VGs 结构顶部存在两种结构, 分别为多层石墨和少层石墨烯包覆的 NDs, 而 VGs 根部为 NDs 嵌入生长在石墨片中, 共同构成纳米金刚石/石墨烯的竖立片层结构.

上述结果表明, 将纳米金刚石嵌入到了竖立石

墨烯片层中, 得到了 3D 复合电极. 接下来, 对该系列薄膜电极进行了电化学窗口、背景电流、电化学活性和电容性能的测试. 图 4(a) 是系列 NDs-VGs-SPL 电极在摩尔浓度为 1 M KCl 体系中 100 mV/s 扫速下的 CV 曲线及电势窗口和背景电流值 (见内插表). 由图 4(a) 可见, CV 曲线呈现典型的闭环特征. 随着生长时间增加, 电极的电势窗口随 NDs 晶粒裸露呈现先增加再随石墨相增多而降低的趋势, 背景电流随着 NDs 晶粒裸露而降低, 石墨相增多而增大. 样品 NDs-VGs-SPL-1.5 由于 NDs 裸露, 此时电势窗口较宽 (3.45 V), 但样品没有明显的片层结构, NDs 被非晶碳相包覆, 难以接触到电解液, 因此金刚石在电化学反应中的作用难以发挥, 导致背景电流较大. 当样品 NDs-VGs-SPL-2 出现细小石墨片层且顶部覆盖了少层石墨烯包覆的 NDs 的特殊结构时, 薄膜电极电势窗口由 3.45 V 增至 3.59 V, 背景电流显著降低到 1.27 mA/cm<sup>2</sup>. 由此可见, 当出现 NDs 被少层石墨烯相包覆并位于片层顶部时, 纳米金刚石有机会接触电解液, 参与电化学反应, 故降低背景电流, 拓宽电势窗口. 与文献报道中 D/G 纳米线薄膜的电化学窗口 (3.1 V)<sup>[27]</sup> 和 CNWs 与金刚石纳米壁混杂薄膜的电位窗口 (2.45—2.72 V)<sup>[33]</sup> 相比, 得到显著提升.

随竖立石墨烯片层进一步长大且 NDs 颗粒掩埋在 VGs 底部, 样品 NDs-VGs-SPL-2.5 电势窗口明显减小到 3.31 V, 背景电流也明显增大到 29.6 mA/cm<sup>2</sup>. Raman 光谱和 TEM 都表明该样品

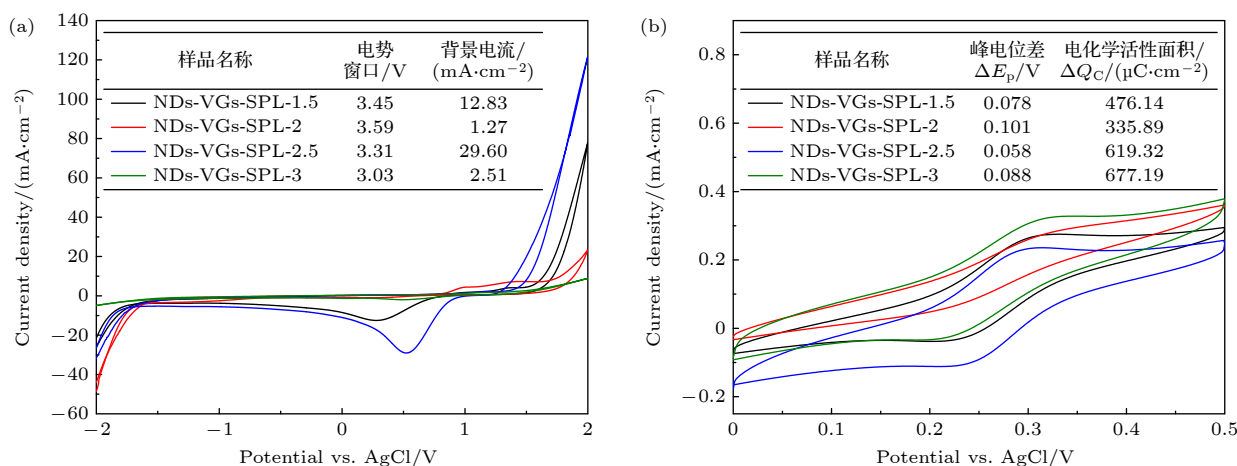


图 4 不同生长时间的 NDs-VGs-SPL 薄膜电极 (a) 在 1 M KCl 体系中的电势窗口和背景电流和 (b) 在 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+1 M KCl 体系中以 100 mV/s 扫速下的循环伏安图. 图 (a) 和图 (b) 插入的表格列出了扫描速度为 100 mV/s 时的相应参数

Fig. 4. Cyclic voltammetry curves for NDs-VGs-SPL electrodes in 1 M KCl solution (a) and in 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+1 M KCl solution (b). The inset tables are their corresponding parameters under the scanning rate of 100 mV/s.

中石墨片层组分增多, 导致电势窗口降低, 背景电流增大. 当竖立石墨片层长大变薄且 NDs 嵌入片层之中, 样品 NDs-VGs-SPL-3 电势窗口继续减小到 3.03 V, 而背景电流明显降低至 2.51 mA/cm<sup>2</sup>. 说明随着 VGs 长大, 石墨组分继续增多, 电势窗口继续降低, 当 NDs 嵌入石墨片层中时, 有机会接触溶液参与反应使背景电流得到有效降低.

图 4(b) 是不同生长时间的 NDs-VGs-SPL 薄膜电极在摩尔浓度 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+1 M KCl 体系中 100 mV/s 扫速下的循环伏安图. 各电极氧化还原峰电位差 ( $\Delta E_p$ ) 及电化学活性面积 ( $\Delta Q_C$ ) 列于内插表中. 从图 4(b) 中的插入表的数据可见, 无石墨片层时样品 NDs-VGs-SPL-1.5 的  $\Delta E_p$  为 0.078 V,  $\Delta Q_C$  为 471.64  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 当电极表面开始有 NDs 颗粒覆盖细小竖立石墨片层顶部时, 样品 NDs-VGs-SPL-2 的  $\Delta E_p$  增大为 0.101 V,  $\Delta Q_C$  的值明显降低 (335.89  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). 随着石墨片层长大表面 NDs 消失后 (样品 NDs-VGs-SPL-2.5),  $\Delta E_p$  减少为 0.058 V,  $\Delta Q_C$  明显增大至 619.32  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 直至 NDs 嵌入竖立石墨片层 (样品 NDs-VGs-SPL-3),  $\Delta E_p$  增大为 0.088 V,  $\Delta Q_C$  继续增大至 677.19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 因此, 系列样品的  $\Delta E_p$  显示了先增大后减少又略微增大的特点,  $\Delta Q_C$  呈现先减少后逐渐增大的特征. 与报道的 D/G 纳米线电极 ( $\Delta E_p = 0.415 \text{ V}$ )<sup>[27]</sup> 相比, NDs-VGs-SPL 电极的  $\Delta E_p$  值更低, 说明 NCD-VGs-SPL 电极与溶液中氧化还原探针具有更快的电荷交换速率. 另外该电极与本课题组前期生长的 NCD-G 平面电极 ( $\Delta Q_C = 470 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[34]</sup> 相比具有更高的电化学活性, 这是由于有序的竖立石墨片层结构的比表面积大, 有利于增大电化学活性面积. 但 VGs 顶部的 NDs 覆盖会阻碍反应的活性位点, 降低反应活性面积, 故样品 NDs-VGs-SPL-2 的电化学活性面积明显降低. 当形成 NDs 嵌入石墨片层结构时, 可以有效地避免其位于顶部时对电化学性能的抑制, 增加电化学活性面积. 即竖立石墨烯片层是电化学活性的主要来源, 当 NDs 被嵌入石墨烯片层中时, 会进一步提高其电化学活性.

图 5(a)—(d) 为该系列电极在 1 mol/L KOH 体系中不同扫描速率 (0.1—0.5 V/s) 下得到的 CV 曲线. 由图 5(a)—(d) 可见, CV 曲线呈现封闭的轮廓. 随电压扫描速率的增加, 曲线包围的面积增大, 特定电势下对应的电流值也随之增大, 且未显示氧化还原峰, 满足双电层电容的特征.

为了进一步比较不同片层状态下样品对应的双电层电容性能, 将 100 mV/s 扫描电压下该系列的薄膜电极的 CV 曲线进行比较, 如图 6(a). 随竖立石墨片层结构的出现到逐步长大增多, 薄膜电极的 CV 曲线对应的电流值增加, 所包围的面积逐渐增大, 说明电容特性增强. 利用式  $C_A = \frac{1}{vA\Delta V} \int IdV$ , 将图中 CV 曲线换算成面积比电容, 数值做柱状图 6(b). 从图 6(b) 可以看到, 双电层电容随着生长时间增加而逐渐增大. 当复合薄膜上 VGs 刚生长时, 如 NDs-VGs-SPL-2 样品, 其薄膜高度约为 0.7  $\mu\text{m}$ , 显示了较低的电容值为 486.02  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . 随着 VGs 长大增加到约 1.3  $\mu\text{m}$  (NDs-VGs-SPL-2.5 样品), 显示了电容值增加为 576.91  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . 当 VGs 继续长大且 NDs 嵌入片层之中 (NDs-VGs-SPL-3 样品), 电容值达到 627.34  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . 因此, 随 SPL 表面 NDs-VGs 的长大, 可显著提高薄膜电极的电容性能. 这说明 NDs-VGs 结构由于具有较大的比表面积, 有利于显著提高其承载电荷的能力. 与已报道的石墨烯/金刚石复合电极相比, 如硼原子掺入金刚石与多层石墨烯复合纳米壁 (比电容为 430  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) 和多层石墨与氮原子掺入的金刚石纳米针复合核壳结构 (比电容为 147  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )<sup>[31,27]</sup>, NDs-VGs-SPL 电极具有更高的比电容值, 双电层电容特性更加优异.

结合电化学与电容性能的结果, 对比分析系列电极的结构和性能关系. 可知当 SPL 表面无石墨片层结构时 (样品 NDs-VGs-SPL-1.5), 电极由 NDs 和大量的非晶碳相晶界组成, 对应薄膜电极的电势窗口为 3.45 V, 背景电流较大, 电化学活性面积为 476.14  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 比电容为 474.97  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . 当 SPL 表面开始生长有序的石墨片层且被 NDs 覆盖时 (样品 NCD-VGs-SPL-2), 薄膜电极的电势窗口拓宽至 3.59 V, 背景电流明显降低到 1.27 mA/cm<sup>2</sup>, 且比电容提升为 486.02  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 但电化学活性面积明显降低至 335.89  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 说明存在于表层位置的少层石墨包裹 NDs 的复合结构能够有效地降低其背景电流, 拓宽电势窗口, 但由于其覆盖在竖立石墨片表面会阻碍电化学反应活性位点, 从而对电化学活性产生不利的影响. 当 SPL 表面竖立石墨片层进一步长大 (样品 NDs-VGs-SPL-2.5), 有序石墨相继续增多, 此时少层石墨包裹 NDs 的复合结构被掩盖在竖立石墨片层底部, 表层为较厚的石

墨相, 导致薄膜的电势窗口明显减小, 背景电流明显增大, 电化学活性面积明显增加至  $619.32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 而且比电容进一步增大到  $576.91 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 说明竖立的石墨片可以有效增大电化学活性面积和比电容. 当石墨片层继续长大变薄, NDs 结构嵌入竖立

石墨片中, 共同构成金刚石/石墨烯的竖立片层结构 (样品 ND-VGs-SPL-3). 石墨相增多使得薄膜电极的电势窗口继续减小, NDs 嵌入石墨片层中时, 有机会接触溶液参与反应使背景电流降低到  $2.51 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 电化学活性面积达到最大

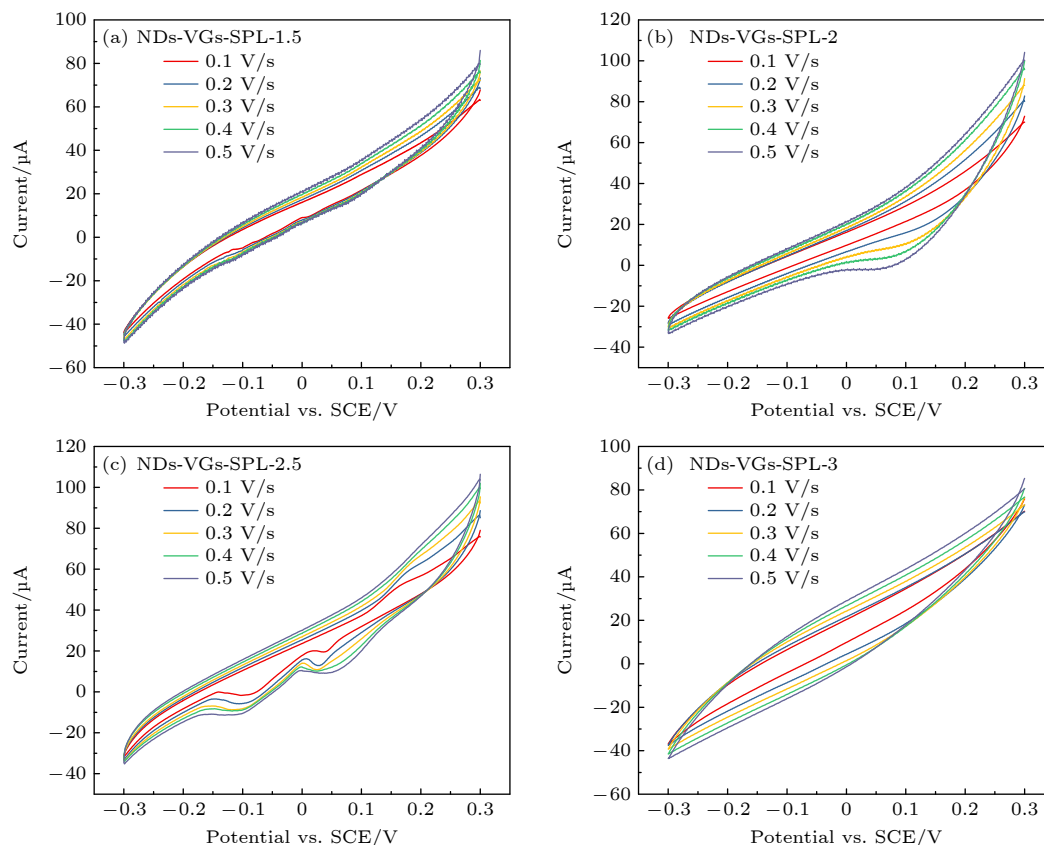


图 5 不同生长时间下复合薄膜电极在  $0.1\text{--}0.5 \text{ V/s}$  扫描速率下  $1 \text{ mol/L KOH}$  体系中的循环伏安曲线 (a) NDs-VGs-SPL-1.5; (b) NDs-VGs-SPL-2; (c) NDs-VGs-SPL-2.5; (d) NDs-VGs-SPL-3

Fig. 5. Cyclic voltammograms for NDs-VGs-SPL electrodes of (a) NDs-VGs-SPL-1.5, (b) NDs-VGs-SPL-2, (c) NDs-VGs-SPL-2.5, (d) NDs-VGs-SPL-3 in  $1 \text{ M KOH}$  solution under the scanning rate of  $0.1\text{--}0.5 \text{ V/s}$ .

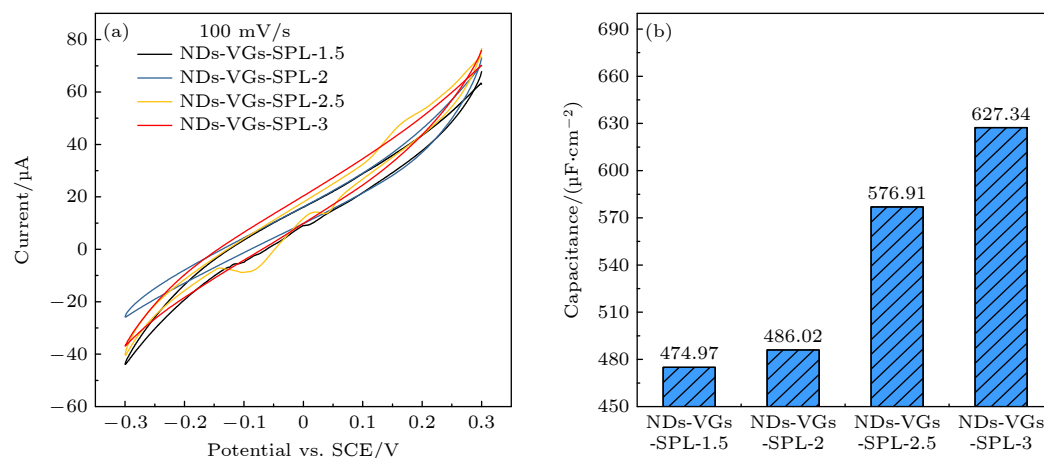


图 6 (a) 不同生长时间下复合薄膜电极在  $100 \text{ mV/s}$  扫描速率下循环伏安曲线; (b) 复合薄膜电极对应的电容柱状图

Fig. 6. (a) Cyclic voltammograms for NDs-VGs-SPL electrodes in  $1 \text{ M KOH}$  solution under the scanning rate of  $100 \text{ mV/s}$ ; (b) capacitance histograms corresponding to NDs-VGs-SPL electrodes.



677.19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 比电容达到最大 627.34  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

## 4 结 论

本文采用热丝化学气相沉积法, 将 NDs 纳米颗粒嵌入生长进 VGs 中, 构建了高比表面积的 NDs-VGs-SPL 复合薄膜. 通过调控 VGs 在 SPL 表面的生长时间, 将 NDs 颗粒从 VGs 顶部生长进入 VGs 之中. 在此过程中, 我们发现: 1) 当 NDs 颗粒覆盖在 VGs 顶部时, 由于少层石墨包覆 NDs 的特殊结构存在表面位置直接与溶液接触反应, 能拓宽 NDs-VGs-SPL 复合电极的电势窗口 (3.59 V), 降低其背景电流 (1.27  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), 有效地发挥协同效应; 2) 当 VGs 顶部为有序石墨烯结构时, 增大了 NDs-VGs-SPL 复合电极的电化学活性面积和比电容, 由于 NDs 被掩埋在 VGs 底部难以参与反应, 故背景电流较大, 说明有序石墨结构有助于提升电化学活性面积和比电容, 同时石墨边缘与溶液反应产生副反应, 加大了背景电流; 3) 当 NDs 嵌入 VGs 中, 共同构成金刚石/石墨烯的竖立片层结构, 有序的石墨结构使得电化学活性面积最大为 677.19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和比电容达到最大 627.34  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 同时嵌入在 VGs 中的 NDs 有效地降低了背景电流.

## 参考文献

- [1] Lesiak B, Kövér L, Tóth J, Zemek J, Jiricek P, Kromka A, Rangam N 2018 *Appl. Surf. Sci.* **452** 223
- [2] Zhai Z, Huang N, Jiang X 2022 *Curr. Opin. Electrochem.* **32** 100884
- [3] Chen C K, He Z, Xu A, Li X, Jiang M, Xu T, Yan B, Hu X 2021 *Funct. Diamond* **1** 117
- [4] Hu H, Hu X J, Bai B W, Chen X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148101 (in Chinese) [胡衡, 胡晓君, 白博文, 陈小虎 2012 物理学报 **61** 148101]
- [5] Pan J P, Hu X J, Lu L P, Yin C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7410 (in Chinese) [潘金平, 胡晓君, 陆利平, 印迟 2010 物理学报 **59** 7410]
- [6] Hu X J, Li R B, Shen H S, He X C, Deng W, Luo L X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2014 (in Chinese) [胡晓君, 李荣斌, 沈荷生, 何贤昶, 邓文, 罗里熊 2004 物理学报 **53** 2014]
- [7] Yang N, Yu S, Macpherson J V, Einaga Y, Zhao H, Zhao G, Swain G M, Jiang X 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 157
- [8] Gao F, Nebel C E 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 28244
- [9] Watanabe T, Honda Y, Kanda K, Einaga Y 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 2709
- [10] Sun Y, Wu Q, Xu Y, Bai H, Li C, Shi G 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 7154
- [11] Wei M, Terashima C, Lv M, Fujishima A, Gu Z Z 2009 *Chem. Commun.* **24** 3624
- [12] Jiang M Y, Zhu Z J, Chen C K, Li X, Hu X J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 148101 (in Chinese) [蒋梅燕, 朱政杰, 陈成克, 李
- 晓, 胡晓君 2019 物理学报 **68** 148101]
- [13] Wang R, Hu X J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 148102 (in Chinese) [王锐, 胡晓君 2014 物理学报 **63** 148102]
- [14] Sobaszek M, Siuzdak K, Ryl J, Sawczak M, Gupta S, Carrizosa S B, Ficek M, Dec B, Darowicki K, Bogdanowicz R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 20821
- [15] Shen A, Zou Y, Wang Q, Dryfe R A W, Huang X, Dou S, Dai L, Wang S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 10804
- [16] Kamata T, Kato D, Ida H, Niwa O 2014 *Diamond Relat. Mater.* **49** 25
- [17] Garcia-Segura S, Vieira dos Santos E, Martínez Huitle C A 2015 *Electrochem. Commun.* **59** 52
- [18] Ayres Z J, Borrill A J, Newland J C, Newton M E, Macpherson Julie. V 2016 *Anal. Chem.* **88** 974
- [19] Cobb S J, Ayres Z J, Macpherson J V 2018 *Annu. Rev. Anal. Chem.* **11** 463
- [20] Vlasov I, Lebedev O I, Ralchenko V G, Goovaerts E, Bertoni G, Van Tendeloo G, Konov V I 2007 *Adv. Mater.* **19** 4058
- [21] Arenal R, Bruno P, Miller D J, Bleuel M, Lal J, Gruen D M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195431
- [22] Sankaran K J, Kurian J, Chen H C, Dong C L, Lee C Y, Tai N H, Lin I N 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 365303
- [23] Shang N, Papakonstantinou P, Wang P, Zakharov A, Palnitkar U, Lin I N, Chu M, Stamboulis A 2009 *ACS Nano* **3** 1032
- [24] Shalini J, Sankaran K J, Dong C L, Lee C Y, Tai N H, Lin I N 2013 *Nanoscale* **5** 1159
- [25] Shalini J, Lin Y C, Chang T H, Sankaran K J, Chen H C, Lin I N, Lee C Y, Tai N H 2013 *Electrochim. Acta* **92** 9
- [26] Zhai Z, Huang N, Yang B, Wang C, Liu L, Qiu J, Shi D, Yuan Z, Lu Z, Song H, Zhou M, Chen B, Jiang X 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 6018
- [27] Yu S, Sankaran K J, Korneychuk S, Verbeeck J, Haenen K, Jiang X, Yang N 2019 *Nanoscale* **11** 17939
- [28] Xing L D, Xie Q M, Li W S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228205 (in Chinese) [邢丽丹, 谢启明, 李伟善 2020 物理学报 **69** 228205]
- [29] Wu, Yang 2002 *Nano Lett.* **2** 355
- [30] Tzeng Y, Chen W L, Wu C, Lo J Y, Li C Y 2013 *Carbon* **53** 120
- [31] Banerjee D, Sankaran K J, Deshmukh S, Ficek M, Bhattacharya G, Ryl J, Phase D M, Gupta M, Bogdanowicz R, Lin I N, Kanjilal A, Haenen K, Roy S S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 15458
- [32] Zhai Z, Leng B, Yang N, Yang B, Liu L, Huang N, Jiang X 2019 *Small* **15** 1901527
- [33] Zhou M, Zhai Z, Liu L, Zhang C, Yuan Z, Lu Z, Chen B, Shi D, Yang B, Wei Q, Huang N, Jiang X 2021 *Appl. Surf. Sci.* **551** 149418
- [34] Jiang M Y, Ma W C, Han S J, Chen C K, Fan D, Li X, Hu X J 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 015301
- [35] Jiang M Y, Zhang Z Q, Chen C K, Ma W C, Han S J, Li X, Lu S H, Hu X J 2020 *Carbon* **168** 536
- [36] Jiang M Y, Chen C K, Wang P, Guo D F, Han S J, Li X, Lu S H, Hu X J. 2022 *PNAS* **119** 2201451119
- [37] Chen C K, Fan D, Xu H J, Jiang M Y, Li X, Lu S H, Ke C C, Hu X J. 2022 *Carbon* **196** 466
- [38] Hu X J, Yang Z C 2015 Chin. Patent ZL 201510149374.4 [2017-04-12] (in Chinese) [胡晓君, 仰宗春 2015 中国专利 ZL 201510149374.4 [2017-04-12]]
- [39] Klausner F, Steinmüller Nethl D, Kaindl R, Bertel E, Memmel N 2010 *Chem. Vap. Deposition* **16** 127
- [40] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S

- 2009 *Phys. Rep.* **473** 51
- [41] Cançado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M V O, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- [42] Shimada T, Sugai T, Fantini C, Souza M, Cançado L G, Jorio A, Pimenta M A, Saito R, Gruneis A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Ohno Y, Mizutani T, Shinohara H 2005 *Carbon* **43** 1049
- [43] Ferrari A C, Robertson J. Resonant 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [44] Vora H, Moravec T J 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6151
- [45] Konyashin I, Frost D J, Sidorenko D, Orekhov A, Obraztsova E A, Sviridova T A 2020 *Diamond Relat. Mater.* **109** 108017

# Preparation and electrochemical properties of nano-diamond/vertical graphene composite three-dimensional electrodes<sup>\*</sup>

Jiang Mei-Yan   Wang Ping   Chen Ai-Sheng   Chen Cheng-Ke   Li Xiao  
Lu Shao-Hua   Hu Xiao-Jun<sup>†</sup>

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

( Received 17 April 2022; revised manuscript received 20 June 2022 )

## Abstract

Diamond/graphene composite three-dimensional electrode has attracted extensive attention because of its low background current, wide potential window from diamond component, and high electrochemical activity from graphite component. In this work, by using the hot wire chemical vapor deposition method, nano diamonds are embedded in the vertical graphene sheet on the surface of single particle layer of nano diamond by regulating the short-term growth time to form a composite three-dimensional electrode. The results show that the electrode exhibits a wide potential window (3.59 V) and a very low background current (1.27 mA/cm<sup>2</sup>) when nano-diamond crystals grow on the top of the vertical graphene sheet. The composite structure of nano-diamond crystals coated with graphite on the top of the graphene sheet is the key to broadening the potential window and reducing the background current. With the increase of growth time, the vertical graphene sheet grows and nano-diamond grains are embedded into the lamellae, and a novel nano-diamond/graphene composite vertical lamellae structure is constructed. The ordered graphite structure increases the electrochemical active area to 677.19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and the specific capacitance to 627.34  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . The increase of graphite components makes the potential window narrow, and the embedded nano-diamond crystals effectively reduce the background current. This study provides a new method for preparing three-dimensional nanodiamond/graphene composite electrodes by hot wire chemical vapor deposition, and provides a new idea for fully exploiting the synergistic effect of diamond/graphene composite films.

**Keywords:** nano-diamond, vertical graphene, electrode, electrochemical properties

**PACS:** 81.05.uj, 81.05.ue, 81.07.-b, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220715

<sup>\*</sup> Project supported by the Joint key Funds of National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1809210), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFE0133200), the National International Science Technology Cooperation Program of China (Grant No. 2014DFR51160), the One Belt and One Road International Cooperation Project from the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2018C04021), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50972129, 50602039, 11504325, 52002351, 52102052), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. LQ15A040004, LY18E020013, LGC21E020001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [huxj@zjut.edu.cn](mailto:huxj@zjut.edu.cn)



## 纳米金刚石/竖立石墨烯复合三维电极的制备及电化学性能研究

蒋梅燕 王平 陈爱盛 陈成克 李晓 鲁少华 胡晓君

## Preparation and electrochemical properties of nano-diamond/vertical graphene composite three-dimensional electrodes

Jiang Mei-Yan Wang Ping Chen Ai-Sheng Chen Cheng-Ke Li Xiao Lu Shao-Hua Hu Xiao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 198101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220715

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220715>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films

物理学报. 2019, 68(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394>

#### 类化学气相沉积法制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫及其复合电极电化学性能

Preparation of three-dimensional graphene foam with controllable defects by closed-environment chemical vapor deposition method and composite electrode electrochemical performance

物理学报. 2020, 69(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200454>

#### 富钠反钙钛矿型固态电解质的简易合成与电化学性能

Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes

物理学报. 2020, 69(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201227>

#### 氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能

Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance

物理学报. 2018, 67(23): 238103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181524>

#### 水系镁离子电池正极材料钠锰氧化物的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of sodium manganese oxides as cathode materials for aqueous Mg-ion batteries

物理学报. 2021, 70(16): 168201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202130>

#### Ge-S/F共掺杂对 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ )晶体结构和性能影响的理论研究

Theoretical study on effect of Ge-S/F co-doping on crystal structure and properties of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ )

物理学报. 2022, 71(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220473>