[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201609072

www.whxb.pku.edu.cn

水热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物作为锂离子电池阳极材料朱守圃^{1,2} 吴甜^{1,2} 苏海明^{1,2} 瞿姗姗^{1,2} 解永娟^{1,2} 陈铭^{1,2,*} 刁国旺^{1,2,*}(¹扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002; ²江苏省环境材料与环境工程重点实验室, 江苏扬州 225002)

摘要: 以氢氧化铁为四氧化三铁的前驱体, 氧化石墨烯(GO)为还原石墨烯(rGO)的前驱体, 以水合肼和二水合柠檬酸三钠为混合还原剂, 采用水热法制备了还原石墨烯负载四氧化三铁纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$)的复合材料。通过透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)和热重分析(TGA)对产物的形貌、结构和组成进行了表征。以锂片为对电极进行了扣式电池的组装, 通过恒电流充放电和循环伏安法对其电化学性能进行了测试。材料具有均一的形貌, rGO具有较高的还原程度且可以在充放电过程中缓冲 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积变化, 使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物具有较好的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; 纳米复合物; 四氧化三铁; 石墨烯; 阳极材料

中图分类号: O646

Hydrothermal Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanocomposites as Anode Materials for Lithium Ion BatteriesZHU Shou-Pu^{1,2} WU Tian^{1,2} SU Hai-Ming^{1,2} QU Shan-Shan^{1,2}
XIE Yong-Juan^{1,2} CHEN Ming^{1,2,*} DIAO Guo-Wang^{1,2,*}(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu Province, P. R. China;²Key Laboratory of Environmental Materials & Environmental Engineering of Jiangsu Province, Yangzhou 225002, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites were prepared by hydrothermal method using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ as precursor of magnetite nanoparticles, graphene oxide (GO) as precursor of reduced graphene oxide (rGO), hydrazine and trisodium citrate as mixed reducing agent. The morphologies, structures and compositions of the products were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The electrochemical characteristics of assembled coin-type cells versus metallic lithium were evaluated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The uniform morphology, high reductive level of rGO and the role of rGO buffering the volume changes of Fe_3O_4 nanoparticles in the charging-discharging process can be responsible for the good electrochemical performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites.

Key Words: Lithium ion battery; Nanocomposite; Magnetite; Graphene; Anode material

1 引言

商用的锂离子电池的负极材料为石墨, 其理论容量仅为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且目前已接近其理论容量。过渡金属氧化物(MO) (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , CoO , Co_3O_4 , Cu_2O , CuO , RuO_2 , Cr_2O_3 等)作为锂离子电池的阳极材料的理论容量高达 $\sim 1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是

充放电过程中的过渡金属氧化物和金属单质间的转变过程将会产生很大的体积变化^{2,3}, 从而引起晶体结构的破碎或聚合、容量损失和差的循环性能³⁻⁵。由于还原石墨烯(rGO)具有高导电性和高比表面积等特性, 将金属氧化物⁶⁻¹⁸与rGO形成复合材料, 一方面rGO可以弥补MO导电性的不足, 另

Received: June 27, 2016; Revised: September 6, 2016; Published online: September 7, 2016.

*Corresponding authors. DIAO Guo-Wang, Email: gw_diao@yzu.edu.cn; Tel: +86-15161888078. CHEN Ming, Email: chenming@yzu.edu.cn

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

一方面可以缓冲MO在充放电过程中的体积变化,从而更好地维持其晶型,提高其电化学性能。再者纳米结构的电极材料有一些特殊的特征,比如高比例的表面原子和小的尺寸等,这将增加电极和电解液间的接触面积,缩短锂离子的传递路径,提高电极材料的倍率性能。

铁氧化物具有原材料丰富、价格低廉、理论容量高和环境友好等特点, α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ¹⁹⁻²⁶和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ²⁷⁻³⁴均有较多的研究。Du等²⁴以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为 Fe_2O_3 的前驱体,GO为rGO的前驱体,以水合肼为还原剂在150 °C水热反应6 h制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 纳米复合物,其在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过70次循环后仍获得了 $\sim 950 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。另外,Dong等³⁰以柠檬酸铁为 Fe_3O_4 的前驱体,GO为rGO的前驱体,通过200 °C的水热反应,制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物,然后继续在500 °C的Ar气氛中继续煅烧3 h,制备了具有更好结晶度和更高还原程度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物,其在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过100次循环后放电容量仍然高达 $\sim 1347 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本文以水合肼和二水合柠檬酸三钠作为混合的还原剂采用工艺简单的水热法一步合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物,其在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下在第100圈时放电容量仍高达 $728.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,进行了以单纯的水合肼或二水合柠檬酸三钠作为还原剂的实验。结果表明,以混合还原剂所制备的复合材料中rGO的还原程度最高, Fe_3O_4 的晶型相对较好。

2 实验部分

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的制备

将80 mg通过Hummer法制备的 GO^{35} 溶于20 mL水中,超声分散2 h得到均一的GO分散液。逐滴滴加 $0.5 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 (分析纯,阿拉丁试剂)于量30 mL的沸水中,滴加完后继续煮沸几分钟²¹。冷却后与上述石墨烯分散液混合,充分搅拌后分别加入1.25 mL水合肼(分析纯,85%,国药集团化学试剂有限公司)和0.2941 g二水合柠檬酸三钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)(1 mmol),继续搅拌一段时间后转入50 mL水热反应釜中,在180 °C保温12 h。将产物分别进行3次水洗和3次醇洗后,在60 °C真空干燥12 h制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物。作为对照,按上述步骤分别合成了不加GO或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的样品,并在不添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

和还原剂的条件下制备了GO样品以考察还原剂对GO的还原效果,另外,分别以二水合柠檬酸三钠和水合肼为还原剂进行产物的制备。

2.2 材料的结构与电化学性能表征

在10°到80°(2 θ)范围内以 $10 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率,通过X射线衍射仪(XRD)(D8 Advance, Bruker AXS, 德国)(Cu-K_α 射线, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)表征材料的晶体结构。采用热重分析(TGA)(Pyris 1 TGA, PerkinElmer, 美国)考察rGO在纳米复合物中的含量,温度范围为常温至800 °C,氧气气氛,升温速率为 $10 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过在15 kV的加速电压下使用电子显微镜(SEM)(S-4800II, Hitachi Ltd., 日本)和200 kV的加速电压下发射透射电子显微镜(TEM)(Tecnai 12, Philips, 日本)考察样品的形貌。在200 kV下采用场发射透射电子显微镜(Tecnai G2 F30 STWIN, FEI, 美国)对材料进行高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、能量分散X射线(EDX)能谱和mapping测试。还原石墨烯表面的电子状态和元素组成通过X射线光电子能谱(ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, 美国)表征。

活性材料、炭黑(super P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比80 : 10 : 10混合均匀形成泥浆状,其中PVDF为溶于1-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)(NMP)的溶液,浓度为 $0.015 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,然后均匀地涂覆在铜箔上,在80 °C条件下干燥12 h后,将其裁剪为 $\Phi 16 \text{ mm}$ 的电极片,然后在120 °C真空干燥箱中烘干,通过压片后制成电极片,其中活性物质的载量约为 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。以金属锂片为对电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 为电解液,溶剂用体积比为1 : 1 : 1的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸甲乙酯(EMC),型号为Celgard 2400的聚丙烯微孔膜为隔膜。将电极片转入过渡舱中,进行3次抽真空以保证内部的气体被置换为高纯的Ar,然后将电极片转入充满高纯氩气的手套箱(OMNI-LAB, Vacuum atmospheres company, 加拿大)进行纽扣电池的组装。

恒电流以及不同倍率的充放电测试采用新威电池测试系统(CT-3008W, Xinwei, 中国),电压区间为0.01–3.0 V(vs Li/Li^+)。循环伏安(CV)测试通过电化学工作站(CHI660C, 北京华科普天科技有限责任公司, 中国)进行,电压范围为0.01–3.00 V(vs Li/Li^+),扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的结构分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的制备过程见图1。将GO和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶混合后,在静电吸引力的作用下将带正电性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附于含有大量含氧基团的GO表面。GO表面均一分散的含氧基团将保证 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体在其表面分散的均匀性²⁶。在水合肼和二水合柠檬酸三钠的作用下通过在180 °C水热反应12 h,将GO转化为了rGO, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在位转化为了 Fe_3O_4 ,制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物。

通过XRD对制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物及 Fe_3O_4 纳米颗粒的结构进行了考察,其XRD图及相应的 Fe_3O_4 的标准XRD谱图见图2(a)。从图2(a)中可以看出二者具有一致的衍射谱图。在 $2\theta = 30.1^\circ, 35.4^\circ, 43.1^\circ, 53.4^\circ, 56.9^\circ, 62.5^\circ$ 分别对应 Fe_3O_4 ($Fd\bar{3}m$ (227)空间群, JCPDS No.19-0629) 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面。没有其它的铁氧化物的衍射峰出现,表明了制备的复合材料中 Fe_3O_4 的纯度。从图2(b)可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物在氧气气氛中高温煅烧后剩余的质量为初始量的66.8%。100–350 °C左右的失

重主要来源于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中的rGO表面残余的含氧官能团的分解²⁵。随着温度的进一步升高,rGO将会转化为气体,其中的 Fe_3O_4 将会转变为 Fe_2O_3 ,因此剩余的66.8% (w)为 Fe_2O_3 。可以推算出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中 Fe_3O_4 的含量为64.6% (w), rGO的含量为35.4% (w)。

3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的形貌表征

图3(a)和(b)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的TEM图及其局部放大图。从图中可以看出, Fe_3O_4 均一地负载于rGO的表面,图S1 (见 Supporting Information)对图3(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中 Fe_3O_4 纳米颗粒的粒径统计表明, Fe_3O_4 的粒径分布范围为6–21 nm,平均粒径为12.09 nm。图S2为GO的拉曼光谱图,其在1350及1600 cm^{-1} 分别有明显的D (disorder)峰和G (graphite)峰,其中G峰相对较强,其 R (I_D/I_G)值为0.7528。图3(c)为在不添加GO的条件下制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒的TEM图,其形貌与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中的 Fe_3O_4 纳米颗粒的形貌及粒径分布基本一致。图3(d)和(e)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的SEM图及其局部放大图。图3(e)和图3(b)的形貌相似,但是其清晰地显示出了

图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的制备过程

Fig.1 Scheme of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposite forming process

图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物、 Fe_3O_4 纳米颗粒的XRD图和 Fe_3O_4 的标准XRD谱图(a)及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的热重曲线(b)

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites and Fe_3O_4 nanoparticles, and standard XRD pattern of Fe_3O_4 (a) and thermogravimetric curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites (b)

图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的TEM图(a)及其局部放大图(b), Fe_3O_4 纳米颗粒的TEM图(c), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的SEM图(d)及其局部放大图(e)

Fig.3 Transmission electron microscopy (TEM) image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites (a) and relevant magnification (b), TEM image of Fe_3O_4 nanoparticles (c), scanning electron microscopy (SEM) image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites (d) and relevant magnification (e)

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中 rGO 的存在。

图4(a)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 的TEM图及电子衍射图, 通过图4(a)可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中 Fe_3O_4 纳米颗粒均一地附着于 rGO 的表面, 其中的电子衍射图形具有明显的环, 这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 为多晶的结构。图4(b)为有代表性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 的HRTEM图, 由图可以看出 Fe_3O_4 纳米颗粒的尺寸与图S1 (见 Supporting Information) 中的粒径统计基本一致。图4(c)的HRTEM图清晰地显示出了众多均一的晶格间距为0.25 nm的晶格, 其对应于 Fe_3O_4 的最强衍射峰的(311)晶面。

图S3为以水合肼为还原剂在180 °C水热反应12 h制备的产物的TEM图及相应的粒径统计图。从图S3(a, b)可以看出产物有均一的形貌, 图S3 (c)的粒径统计表明负载于 rGO 表面颗粒的平均粒径为46.0 nm。图S4为以二水合柠檬酸三钠为还原剂在180 °C水热反应12 h制备的产物的TEM图, 图S4表明以二水合柠檬酸三钠为还原剂所制备的产物中负载于 rGO 表面的纳米颗粒的尺寸非常小。图S5为分别以二水合柠檬酸钠和水合肼为还原剂制备产物的XRD图及热重曲线图。由图S5(a)可以看出, 以水合肼为还原剂所制备的产物在 $2\theta =$

图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的TEM图及电子衍射图(a), 有代表性的HRTEM图(b)及其局部放大图(c)

Fig.4 TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites and electron-diffraction pattern (a), representative high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) image (b) and partial enlargement (c)

24.14, 33.15, 35.61, 40.85, 49.48, 54.09, 57.56, 62.45, 63.99°有明显的衍射峰, 其分别对应六边形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS, card No. 33-0664) 的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(018)、(214)和(300)晶面。以二水合柠檬酸三钠为还原剂所制备产物的衍射峰较弱, 这反映了负载于 rGO 表面颗粒的晶型较差, 颗粒度较小, 在 $2\theta = 30.10^\circ$, 56.94° 的衍射峰分别对应于立方体的 Fe_3O_4 (JCPDS, card No.19-0629) 的(311)和(440)晶面。由以水合肼为还原剂制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 纳米复合物在氧气气氛中高温煅烧后剩余的量为初始量的 63.3% (w), 复合物中的 rGO 转化为气体, 剩余的物质为 Fe_2O_3 , 可得其中 Fe_2O_3 的含量为 63.3% (w), rGO 的含量为 36.7% (w)。同样, 以二水合柠檬酸钠为还原剂制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中由 Fe_3O_4 转化来的 Fe_2O_3 占复合物初始质量的 44.1% (w) 推算出 Fe_3O_4 的含量为 42.6% (w), rGO 的含量为 57.4% (w)。因此, 通过图 S5(b) 和图 2(b) 可以看出, 以水合肼和二水合柠檬酸三钠制备的纳米复合物中 rGO 的还原程度最高, 且其中负载于 rGO 表面的 Fe_3O_4 纳米颗粒的晶型相对较好。

在不添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的条件下, 以水合肼和二水合柠檬酸三钠为混合还原剂和不添加还原剂制备的 rGO 和 GO 的 C 1s 和 O 1s 的 XPS 谱及分峰见图 5。图 5(a) 和 (c) 为 C 1s 的 XPS 谱及分峰, 其中位于 284.8、285.5、286.5 和 287.5 eV 左右的峰分别对应于 sp^2 杂化的 C=C、C-OH、C-O-C (环氧键) 和 COOH 或 C=O (羰基或羧基) 基团³⁶。图 5(b) 和 (d) 为 O 1s 的 XPS 谱及分峰, 其中 O 1s 谱中位于 531.2、532.5、533.7、535.5 eV 左右的峰分别对应于 C=O、C-O、C-O-C 和吸附于石墨烯的水分子³⁶。rGO 和 GO 的 C/O 原子的个数比分别为 18.0 和 6.6, 这表明了 rGO 的还原程度和混合还原剂的还原效果。

3.3 复合物电极的电化学表征

根据 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物中 Fe_3O_4 的含量为 64.6% (w), rGO 的含量为 35.4% (w), Fe_3O_4 的理论容量为 $927 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, rGO 的理论容量为 $744 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 可知 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物的理论容量为 $862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 6(a) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物、 Fe_3O_4 纳米颗粒及 rGO 纳米片电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环曲线。如图所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 电极具有

图5 rGO和GO的C 1s (a, c)和O 1s (b, d)的XPS谱及分峰
Fig.5 C 1s (a, c) and O 1s (b, d) XPS spectra and deconvoluted peaks of rGO and GO

图6 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物、 Fe_3O_4 纳米颗粒及 rGO 纳米片电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环曲线(a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物电极具体的充放电曲线(b), rGO 纳米片具体的充放电曲线(c), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物在不同电流密度下($0.05\text{--}2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)的容量循环曲线(d)及具体的充放电曲线(e)

Fig.6 Cycling curves of electrodes of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites, Fe_3O_4 nanoparticles and rGO nanosheets at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (a); discharge/charge profiles of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ electrode (b); discharge/charge profiles of rGO electrode (c); rate capability of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ electrode at various current densities from 0.05 to $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (d) and discharge/charge profiles (e)

最高的放电容量和较好的循环稳定性, 其在第1圈、20圈、40圈、60圈、90圈和100圈的放电容量分别为1254.5、700.6、702.0、744.7、766.9和728.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物在充放电循环过程中的放电容量在20–80圈有明显的上升趋势, 第20圈的放电容量为700.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而第80圈的放电容量达到了794.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这与一些文献中报道的过渡金属氧化物在充放电过程中容量的上升趋势是一致的^{37–39}。增加的容量主要是由于在0.02–0.5 V和1.5–3.0 V区间的铁氧化物表面聚合物/凝胶状膜的形成以及在0.5–1.5 V区间铁氧化物转化为铁原子引起的, 其中聚合物膜的生长占容量增加的主要组成部分³⁸。图6(b)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物电极在不同圈数的具体充放电曲线。虽然纯的 Fe_3O_4 纳米颗粒电极在首圈的放电容量达到1077.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是在随后的循环中其容量迅速地下降, 其在第10圈和20圈的放电容量分别为227.0和103.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而其在100圈的放电容量仅为37.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。rGO 纳米片电极的容量也有较大程度的下降, 其在第10圈和20圈的放电容量分别为333.9和293.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 30圈之后已基本稳

定, 其在第45圈和第100圈的放电容量分别为266.1和275.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 不同圈数的具体充放电见图6(c)。为了进一步考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物电极在不同电流密度下的充放电性能, 对其在0.05到2.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下进行了充放电测试, 结果见图6(d)。其在0.05、0.1、0.2、0.5、1.0和2.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的放电容量分别为958.2、888.6、819.9、685.5、568.0和423.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度返回到0.1 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其放电容量有一定的上升, 达到了902.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在从低的放电倍率转换到更高的放电倍率时材料具有明显的容量损失, 这是由于极化作用造成的⁴⁰。图5(e)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物电极在不同电流密度下的具体充放电曲线, 其呈现对称的形状, 表明了 Li^+ 的嵌入/脱出具有很好的可逆性。对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物和 Fe_3O_4 纳米颗粒在0.5 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过50次循环后的形貌进行了考察, 相应的TEM图见图7(a, b)。从图7可以看出在0.5 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过50次循环后 Fe_3O_4 纳米颗粒仍然附着于rGO的表面, 且 Fe_3O_4 纳米颗粒的形貌也没有非常明显的变化, 而单纯的 Fe_3O_4 纳米颗粒发生了很大程度的团

图7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物(a)和 Fe_3O_4 纳米颗粒(b)在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过50次循环后的TEM图
Fig.7 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites (a) and Fe_3O_4 nanoparticles (b) after 50 cycles at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

聚。测试结果表明, rGO 和 Fe_3O_4 的组合具有较好的设计优势。rGO 不仅弥补了 Fe_3O_4 的导电性, 还将 Fe_3O_4 纳米颗粒均匀的负载于其表面, 防止了 Fe_3O_4 纳米颗粒的团聚, 更重要的是, rGO 将在充放电过程中缓冲 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积变化, 从而阻止其聚合和晶型的破碎。

为了进一步考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合材料的电化学反应, 在电压范围为 $3.00-0.01 \text{ V}$, 扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下进行了CV测试。具体的放电(嵌锂)和充电(脱离)的CV测试图见图8。从图8可以看出, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的第一次循环中, 其在 1.40 、 0.51 和 1.80 V 展现出了明显的峰。在 1.40 V 左右的P1峰代表初始了锂离子嵌入到 Fe_3O_4 中形成 $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$, 具体的反应如等式(1)所示³¹⁻³³。在 0.51 V 左右的P2峰代表随着形成 Li_2O 的过程铁离子被还原为 Fe^0 的反应, 见等式(2), 以及固体电解质膜(SEI)的形成和电解液的分解。在

图8 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物电极在电压范围为 $0.01-3.00 \text{ V}$, 扫速为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的CV测试曲线
Fig.8 Cyclic voltammetry (CV) curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites cycled between 0.01 and 3 V at a scan rate of $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

1.80 V 的宽峰P3代表从 Fe^0 到 Fe^{2+} 和 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的氧化反应, 总的反应如等式(3)所示³¹⁻³⁴。在随后的几圈中 0.51 V 左右的峰逐渐转移到了 0.73 V , 这是由于电化学极化造成的⁴⁰, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合材料的氧化还原峰在第4圈与第5圈的曲线几乎是重合的, 表明其具有很好的循环稳定性和可逆性。

4 结论

以水合肼和二水合柠檬酸三钠作为混合的还原剂通过一步水热法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物, 以其作为锂离子电池的阳极材料表现出了很好的电化学性能。通过测试其放电容量远高于其组成部分 Fe_3O_4 纳米颗粒及 rGO 纳米片。在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 通过100圈循环后其放电容量仍维持在 $728.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Fe_3O_4 纳米颗粒的直径在 $6-21 \text{ nm}$, 且其在 rGO 纳米片上均匀的分布, rGO 具有高的导电性, 重要的是 rGO 限制了 Fe_3O_4 的位置, 使得其在充放电过程中与 Fe 原子之间转变反应在原位进行, 并对其体积变化起到缓冲作用, 这使得 Fe_3O_4 纳米颗粒可以更好的维持其晶型, 防止其聚合与破碎。以上均有助于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合物材料的高容量和循环的稳定性。期望本实验的研究对以混合还原剂制备石墨烯负载其它的过渡金属氧化物等材料有一定的借鉴作用。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Zhang, L.; Wu, H. B.; Lou, X. W. D. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (4), 1032. doi: 10.1002/aenm.201300958
- (2) Ji, L. W.; Lin, Z.; Alcoutlabi, M.; Zhang, X. W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (8), 2682. doi: 10.1039/C0EE00699H
- (3) Yoshio, M.; Wang, H. Y.; Fukuda, K.; Hara, Y.; Adachi, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (4), 1245. doi: 10.1149/1.1393344
- (4) Armstrong, M. J.; O'Dwyer, C.; Macklin, W. J.; Holmes, J. D. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1. doi: 10.1007/s12274-013-0375-x
- (5) Wu, H. B.; Chen, J. S.; Hng, H. H.; Lou, X. W. D. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2526. doi: 10.1039/C2NR11966H
- (6) Wu, Z. S.; Ren, W. C.; Wen, L.; Gao, L. B.; Zhao, J. P.; Chen, Z. P.; Zhou, G. M.; Li, F.; Cheng, H. M. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3187. doi: 10.1021/nn100740x
- (7) Wang, H.; Cui, L. F.; Yang, Y.; Sanchez Casalongue, H. S.;

- Robinson, J. T.; Liang, Y.; Cui, Y.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 13978. doi: 10.1021/ja105296a
- (8) Feng, K.; Ahn, W.; Lui, G.; Park, H. W.; Kashkooli, A. G.; Jiang, G. P.; Wang, X. L.; Xiao, X. C.; Chen, Z. W. *Nano Energy* **2016**, *19*, 187. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.10.025
- (9) Mai, Y. J.; Wang, X. L.; Xiang, J. Y.; Qiao, Y. Q.; Zhang, D.; Gu, C. D.; Tu, J. P. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (5), 2306. doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.036
- (10) Bai, L.; Fang, F.; Zhao, Y. Y.; Liu, Y. G.; Li, J. P.; Huang, G. Y.; Sun, H. Y. *RSC Adv.* **2014**, *4* (81), 43039. doi: 10.1039/C4RA04979A
- (11) Wu, Z. S.; Zhou, G. M.; Yin, L. C.; Ren, W. C.; Li, F.; Cheng, H. M. *Nano Energy* **2012**, *1* (1), 107. doi: 10.1016/j.nanoen.2011.11.001
- (12) Paek, S. M.; Yoo, E. J.; Honma, I. *Nano Lett.* **2008**, *9* (1), 72. doi: 10.1021/nl802484w
- (13) Zhou, X.; Wan, L. J.; Guo, Y. G. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (15), 2152. doi: 10.1002/adma.201300071
- (14) Zhu, X. J.; Zhu, Y. W.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. *J. Power Sources* **2011**, *196* (15), 6473. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.015
- (15) Sun, Y.; Hu, X.; Luo, W.; Huang, Y. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 7100. doi: 10.1021/nn201802c
- (16) Zhu, X. J.; Hu, J.; Dai, H. L.; Ding, L.; Jiang, L. *Electrochim. Acta* **2012**, *64*, 23. doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.040
- (17) Zou, Y. Q.; Wang, Y. *Nanoscale* **2011**, *3* (6), 2615. doi: 10.1039/C1NR10070J
- (18) Sun, Y. M.; Hu, X. L.; Luo, W.; Xia, F. F.; Huang, Y. H. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (19), 2436. doi: 10.1002/adfm.201202623
- (19) Zhou, W. W.; Ding, C. Y.; Jia, X. T.; Tian, Y.; Guan, Q. T.; Wen, G. W. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *62*, 19. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.11.010
- (20) Xiao, L.; Schroeder, M.; Kluge, S.; Balducci, A.; Hagemann, U.; Schulz, C.; Wiggers, H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (21), 11566. doi: 10.1039/C5TA02549D
- (21) Wang, L. L.; Chen, Q. S.; Zhu, Y. C.; Qian, Y. T. *Chin. Sci. Bull.* **2014**, *59* (32), 4271. doi: 10.1007/s11434-014-0556-3
- (22) Chen, G.; Rodriguez, R.; Fei, L.; Xu, Y.; Deng, S. G.; Smirnov, S.; Luo, H. M. *J. Power Sources* **2014**, *259*, 227. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.096
- (23) Liu, S. K.; Chen, Z. X.; Xie, K.; Li, Y. J.; Xu, J.; Zheng, C. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (34), 13942. doi: 10.1039/C4TA03152K
- (24) Du, M.; Xu, C. H.; Sun, J.; Gao, L. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (24), 7154. doi: 10.1039/C3TA00183K
- (25) Li, T.; Long, Z. H.; Zhang, D. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32* (2), 573. doi: 10.3866/PKU.WHXB2015111105. [李 婷, 龙志辉, 张道洪. 物理化学学报, **2016**, *32* (2), 573.]
- (26) Zhu, S.; Chen, M.; Ren, W.; Yang, J.; Qu, S.; Li, Z.; Diao, G. *New J. Chem.* **2015**, *39* (10), 7923. doi: 10.1039/C5NJ01480H
- (27) Chang, Y. H.; Li, J.; Wang, B.; Luo, H.; Zhi, L. *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30* (8), 759. doi: 10.1016/j.jmst.2014.01.010
- (28) Liu, J. L.; Feng, H. B.; Wang, X. P.; Qian, D.; Jiang, J. B.; Li, J. H.; Peng, S. J.; Deng, M.; Liu, Y. C. *Nanotechnology* **2014**, *25* (22), 225401. doi: 10.1088/0957-4484/25/22/225401
- (29) Li, X. Y.; Huang, X. L.; Liu, D. P.; Wang, X.; Song, S. Y.; Zhou, L.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (44), 21567. doi: 10.1021/jp204502n
- (30) Dong, Y. C.; Ma, R. G.; Hu, M. J.; Cheng, H.; Tsang, C. K.; Yang, Q. D.; Li, Y. Y.; Zapfen, J. A. *J. Solid State Chem.* **2013**, *201*, 330. doi: 10.1016/j.jssc.2012.12.021
- (31) He, C.; Wu, S.; Zhao, N.; Shi, C.; Liu, E.; Li, J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 4459. doi: 10.1021/nn401059h
- (32) Wang, J. Z.; Zhong, C.; Wexler, D.; Idris, N. H.; Wang, Z. X.; Chen, L. Q.; Liu, H. K. *Chem. -Eur. J.* **2011**, *17*, 661. doi: 10.1002/chem.201001348
- (33) Piao, Y.; Kim, H. S.; Sung, Y. E.; Hyeon, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (1), 118. doi: 10.1039/B920037A
- (34) Yang, Z.; Shen, J.; Archer, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (30), 11092. doi: 10.1039/C1JM10902B
- (35) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4806. doi: 10.1021/nn1006368
- (36) Ganguly, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P.; Hamilton, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (34), 17009. doi: 10.1021/jp203741y
- (37) Wang, L.; Yu, Y.; Chen, P. C.; Zhang, D. W.; Chen, C. H. *J. Power Sources* **2008**, *183*, 717. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.079
- (38) Li, X.; Li, Q.; Li, D.; Wang, X.; Xie, W.; He, D. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6400. doi: 10.1039/C3TA10821J
- (39) Laruelle, S.; Grugeon, S.; Poizat, P.; Dolle, M.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (5), A627. doi: 10.1149/1.1467947
- (40) Zhou, G.; Wang, D. W.; Hou, P. X.; Li, W.; Li, N.; Liu, C.; Li, F.; Cheng, H. M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (34), 17942. doi: 10.1039/C2JM32893C