

石墨烯负载团簇结构 CoFe_2O_4 及其电化学储锂性能

刘双宇, 徐 丽, 陈 新, 韩 钰, 刘海镇, 盛 鹏, 王 博, 赵广耀

(全球能源互联网研究院 先进输电技术国家重点实验室, 电工新材料技术联合实验室, 北京 102211)

摘 要: 以氧化石墨为碳前驱体, 利用含氧官能团与金属离子的价键结合, 一步水热工艺同时实现石墨烯的制备及均匀负载团簇结构 CoFe_2O_4 。微观形貌显示 CoFe_2O_4 为一次颗粒组成的团簇结构。复合材料独特的结构有助于充分发挥石墨烯高导电性、大比表面积的优势, 相比单纯的 CoFe_2O_4 , 该复合材料具有优异的倍率特性和循环稳定性。石墨烯的高导电性提升了复合材料的整体导电和导锂特性。同时, 独特的团簇结构及石墨烯的限制作用抑制了活性纳米颗粒在充放电过程中的体积变化, 提高了活性材料的稳定性。

关 键 词: 石墨烯; 团簇结构; 电化学性能; 倍率性能; 循环稳定性

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Graphene Loaded with Cluster Structural CoFe_2O_4 Particles and Its Li-Storage Performance

LIU Shuang-Yu, XU Li, CHEN Xin, HAN Yu, LIU Hai-Zhen, SHENG Peng,
WANG Bo, ZHAO Guang-Yao

(Materials Laboratory of State Grid Corporation of China, State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute, Beijing 102211, China)

Abstract: Oxidized graphite was used as carbon precursor, the preparations of graphene and cluster structural CoFe_2O_4 particles which homogeneously loaded on the graphene were realized on the same time by one-step hydrothermal process combined with the bonding of oxygen-containing functional groups and metal ions. The microstructure observation shows that CoFe_2O_4 particles are composed of many primary particles. The unique structure of the composites helps graphene to develop its advantages of high conductivity and large specific surface area. Compared with pure CoFe_2O_4 , the composites have excellent cycle stability and high rate performance. High-rate characteristics arise from high conductivity of graphene which enhances the overall conductivity and the diffusion of lithium in the composites. At the same time, the unique cluster structure and the confine of graphene inhibit the volume change of active nanoparticles in the charging and discharging process, and ensure the stability of active materials.

Key words: graphene; cluster structure; electrochemical performance; sandwich structure

电动汽车及智能电网的快速发展推动了高能量密度能量存储电池的技术突破。锂离子电池作为一种高能量密度电池的代表, 近些年已取得长足进步。传统的锂离子电池采用石墨作为负极材料, 石墨理论储锂容量为 372 mAh/g, 随着正极材料的快

速发展, 石墨的容量不足以充分发挥正极材料的优势, 亟需开发高容量的锂离子电池负极材料来提高整个电池的能量密度。

迄今为止, 国内外已开发了多种高容量负极材料体系, 包括单质($\text{Si}^{[1]}$, $\text{Sn}^{[2]}$)、金属硫化物($\text{CoS}_2^{[3]}$,

收稿日期: 2016-11-15; 收到修改稿日期: 2016-12-22

基金项目: 国网公司科技项目(SGRI-WD-71-14-017)

Scientific and Technological Project of State Grid Corporation of China (SGRI-WD-71-14-017)

作者简介: 刘双宇(1986-), 男, 博士. E-mail: liu123@zju.edu.cn

通讯作者: 徐 丽, 高级工程师. E-mail: xul@geiri.sgcc.com.cn

$\text{SnS}_2^{[4]}$)以及金属氧化物($\text{Fe}_2\text{O}_3^{[5]}$, $\text{Co}_3\text{O}_4^{[6]}$, $\text{CuO}^{[7]}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4^{[8]}$)等。铁基金属氧化物因其高比容量、低成本及环境友好等特性而备受关注。然而,铁基金属氧化物作为负极材料存在以下共性问题:(1)铁基金属氧化物多数是半导体材料,相比碳材料,其导电和导锂性能较差,在大电流充放电时电池容量偏低,倍率特性差^[9-12];(2)在电池充放电过程中, Li^+ 脱嵌发生在金属氧化物的晶格间隙,造成活性材料体积变化大,晶体结构容易坍塌,导致锂离子电池循环稳定性差^[13]。上述二个问题限制了金属氧化物在锂离子电池负极材料中的应用。为了提高铁基金属氧化物作为锂离子电池负极材料时的电化学性能,需从实际问题出发,提高导电导锂特性并限制活性材料体积变化,研究者们主要有以下三种方法:(1)以碳基材料作为导电基体或包覆材料,既提高复合材料整体电导率,又限制 Li^+ 脱嵌过程中活性材料的体积变化^[14-18];(2)活性材料纳米化缩短 Li^+ 的迁移路径,改善锂离子迁移率;(3)引入其它氧化物形成化合物,利用充放电电位不同,协同限制活性材料的体积变化。

本工作以石墨烯作为导电基体,利用氧化石墨烯上含氧官能团与金属离子的结合力,在石墨烯上生长团簇结构 CoFe_2O_4 复杂氧化物纳米颗粒。利用石墨烯的高导电性提升复合材料的导锂和导电特性,石墨烯的限制作用和 CoO 与 Fe_2O_3 不同的充放电电位及团簇结构的彼此限制,提升复合材料的循环稳定性及倍率性能。并通过电化学方法表征复合材料及单纯 CoFe_2O_4 的电化学性能。

1 实验方法

1.1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料制备

复合材料的制备过程如下: Hummer's 法自制氧化石墨(GO)50 mg 加入至 50 mL 乙二醇溶液中(EG, Aldrich),超声使氧化石墨片层分开并在 EG 溶液中均匀分散以获得氧化石墨烯(GNO)。称取 0.5 mmol 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 10 mL EG 溶液中,缓慢滴入 GNO 溶液中并充分搅拌混合,滴入 0.05 g/mL 乙酸钠的 EG 溶液,形成弱碱性溶液。搅拌均匀后加入 15 mL 乙二胺,搅拌过夜后将溶液转移至 100 mL 反应釜中,水热烘箱中 180°C 加热保温 24 h。反应结束后经离心、去离子水和乙醇交替洗涤并在 40°C 真空环境干燥 8 h 获得反应产物。不加入氧化石墨,采用相同的实验步骤制备得到单纯的 CoFe_2O_4 。

1.2 形貌和结构表征

采用配备 $\text{Cu K}\alpha$ 衍射线($\lambda=0.1541\text{nm}$)的 Rigaku D/Max-2550pc 型 X 射线衍射仪(XRD)测试复合材料的 XRD 图谱。采用 Jobin-Yvon Labor Raman HR-800 型拉曼光谱测试仪(Raman)及 X 射线光电子能谱(XPS)测量复合材料的拉曼光谱和 X 射线光电子能谱,表征复合材料中石墨烯的石墨化程度以及石墨烯表面的价键类型。采用 FEI-sirion 型扫描电子显微镜和 JEM 2100 F 透射电子显微镜观察复合材料的形貌。

1.3 电极制备和电化学性能测试

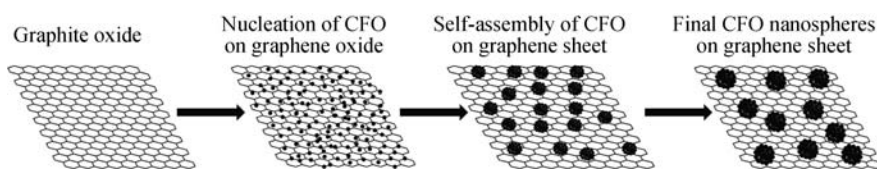
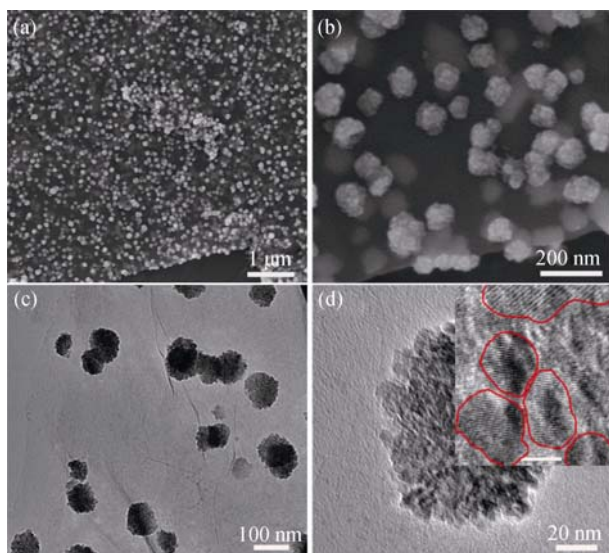
采用 CR2025 型扣式电池评估复合材料的电化学性能。首先,称取 75% 复合材料粉末($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 或者 CoFe_2O_4)、15% PVDF 和 10% 乙炔黑,混合并研磨均匀后滴入适量分散剂 NMP,均匀分散后将浆料涂布在泡沫镍集流体上并 100°C 真空条件下烘干 24 h。电极经压片和称量后在充满惰性 Ar 气氛的手套箱中进行装配工作。采用锂片作为负极, Celgard 2300 作为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 溶解于 EC/DMC(1:1 v/v)的溶液作为电解液。纽扣电池充放电过程电压区间设定为 $0.005\sim 3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$, 采用 Neware BTS-5V10mA 电池测试仪(深圳,中国)测试充放电曲线。采用 Arbin BT2000 系统测试电池的循环伏安特性,扫描速率设定为 0.1 mV/s 。在 CHI660C 电化学工作站上测试电化学阻抗谱,直流电压为 5 mV,频率区间设定为 $10\text{ mHz}\sim 100\text{ kHz}$ 。所有测试项目都在室温条件下进行。电池比容量计算基于 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的总质量。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构表征

图 1 是团簇结构 CoFe_2O_4 与石墨烯复合材料的生长流程图。实验室自制的氧化石墨在乙二醇溶液中经超声分散,氧化石墨片层分开,获得氧化石墨烯。金属离子加入到氧化石墨烯溶液中,与氧化石墨烯表面含氧官能团发生键合。乙酸钠的引入构建了一个碱性环境,在升温过程中 CoFe_2O_4 发生形核,相邻的形核点颗粒发生团聚效应,随着保温时间的延长,团簇结构纳米颗粒尺寸逐渐增大。由于金属离子可以同时与上下二片石墨烯发生键合,因此在石墨烯两面都生长上了 CoFe_2O_4 纳米颗粒。

图 2(a)是 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的低倍率 SEM 照片,纳米颗粒均匀负载在石墨烯片层上,在非石墨烯表面未发现纳米颗粒聚集。图 2(a)局部放大后

图 1 团簇结构 CoFe_2O_4 与 Graphene 复合材料的生长流程Fig. 1 Schematic illustration of the growth process of hollow structural $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ hybrid图 2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的 SEM 和 TEM 照片Fig. 2 SEM and TEM images of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ composites

(a) Low and (b) high magnification SEM images; (c) low and (d) high magnification TEM images

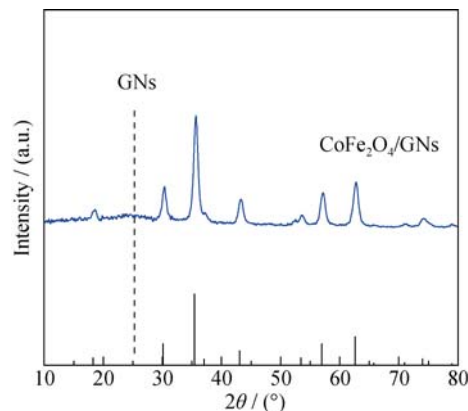
发现纳米颗粒尺寸为 50~100 nm, 纳米颗粒表面粗糙, 石墨烯片层透明度高(图 2(b)). 石墨烯的存在可以稳定 CoFe_2O_4 纳米颗粒, 并有效地固定住纳米颗粒, 抑制其在充放电过程中因体积膨胀导致的结构坍塌。

图 2(c, d)是复合材料的 TEM 照片, 从图中可以观察到 CoFe_2O_4 纳米团簇颗粒均匀分布在石墨烯片层上, 但是在石墨烯片层之外并没有发现散乱分布的纳米颗粒, 证明 CoFe_2O_4 与石墨烯之间的键合很强。图 2(c)再次证实纳米团簇结构尺寸在 50~100 nm 之间。氧化石墨烯片层上的含氧官能团充当纳米颗粒的形核位点, 在初期形核过程中有利于细小纳米颗粒的形成, 并可有效将纳米颗粒限定在石墨烯片层上, 图 2(d)纳米颗粒高分辨照片证明 CoFe_2O_4 由纳米晶格组成。

采用 X 射线衍射(XRD)分析 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的晶体结构(图 3)。所有衍射峰都与 CoFe_2O_4 标准谱对应(空间群: fd3m, JCPDS 22-1086)。热重分析结果显示石墨烯占复合材料质量比为 30%, 但是复合材料的 XRD 图谱上并没有出现石墨烯的衍射峰(石墨烯衍射峰位置: $2\theta = 24^\circ \sim 26^\circ$), 这一结果再

次说明石墨烯片层被均匀负载的 CoFe_2O_4 纳米颗粒撑开, 与 SEM 照片中观察结果相吻合。

图 4(a)是 GO、GNs 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的拉曼光谱。三种试样的拉曼光谱中均可以观察到位于 1350 和 1580 cm^{-1} 的二个特征峰, 分别对应于碳基材料的不稳定键(D 峰)和石墨化程度(G 峰)。经过计算, GO、GNs 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的 D/G 峰峰强比值分别为 0.90、1.18 和 1.25, 说明氧化石墨烯经还原过程获得石墨烯后不稳定性增加, 这是由于氧化石墨烯制备石墨烯时要经历强超声过程, 片层边界缺陷增加。在石墨烯片层表面引入 CoFe_2O_4 纳米颗粒后, 增加了石墨烯的表面活性, D/G 比值进一步增大。为了分析三种试样中碳材料的官能团并说明复合材料中石墨烯的还原状态, 对 GO、GNs 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料进行 XPS C1s 的表征和分析。石墨经过强氧化过程得到 GO 后, 在 GO 片层表面会引入大量的含氧官能团, 包括: sp^2 C-C 单键 (C-C, 284.8 eV), C-O 单键 (286.3 eV), C=O(287.6 eV)和 O-C=O 羧基(290.0 eV), 说明氧化过程在石墨片层上和边缘部位引入了羟基(C-OH)、羧基(C-OOH)和羰基(C=O), 其中以羟基含量最多, 羰基次之, 羧基最少(图 4(b))。经还原, C-O、C=O 和 O-C=O 官能团峰强有较大程度降低, 说明还原过程含氧官能团大量消失, 还原过程对提高 GNs 电子电导率至关重要。复合材料 C1s 图谱含氧官能团峰值与 GNs 相似, 再一次证实氧化石墨被还原成石墨烯。

图 3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的 XRD 图谱Fig. 3 XRD pattern of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ composite

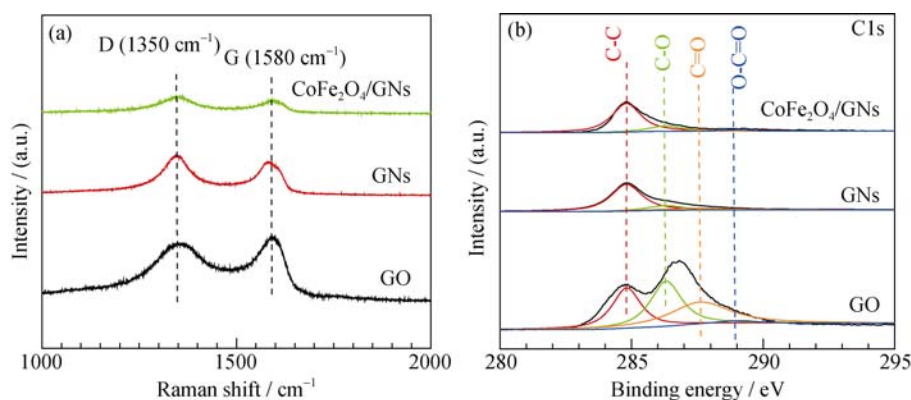


图4 GO、GNs 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的拉曼光谱和 XPS C1s 图谱
Fig. 4 Raman and XPS C1s spectra of GO, GNs and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ composite
(a) Raman and (b) XPS C1s spectra of GO, GNs and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$

图5是 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料的电化学性能。图5(a)显示 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料在 50 mA/g 电流密度下首次放电容量为 1700 mAh/g, 第二次可逆放电容量为 1150 mAh/g, 是商用碳材料理论容量的 3 倍, 第 2 次循环后复合材料的库伦效率保持在 100%。在不同电流密度下(50、200、400、800 和 1600 mA/g), 复合材料比容量分别为 1150、1000、800、638、400 mAh/g, 即便在 1600 mA/g 大电流密度下, 比容量仍然高于商用的石墨(图 5(b))。

对比分析 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 和单纯的 CoFe_2O_4 的倍率性能, 发现在相同电流密度下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料都表现出高的比容量(图 5(c))。对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料循环稳定性的研究发现, 在 400 和 800 mA/g 电流密度下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料都具有优异的循环稳定性, 稳定循环 100 次, 容量保持率很高。

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料优异的倍率性能归因于以下两点: (1)高导电石墨烯提升了复合材料整体电

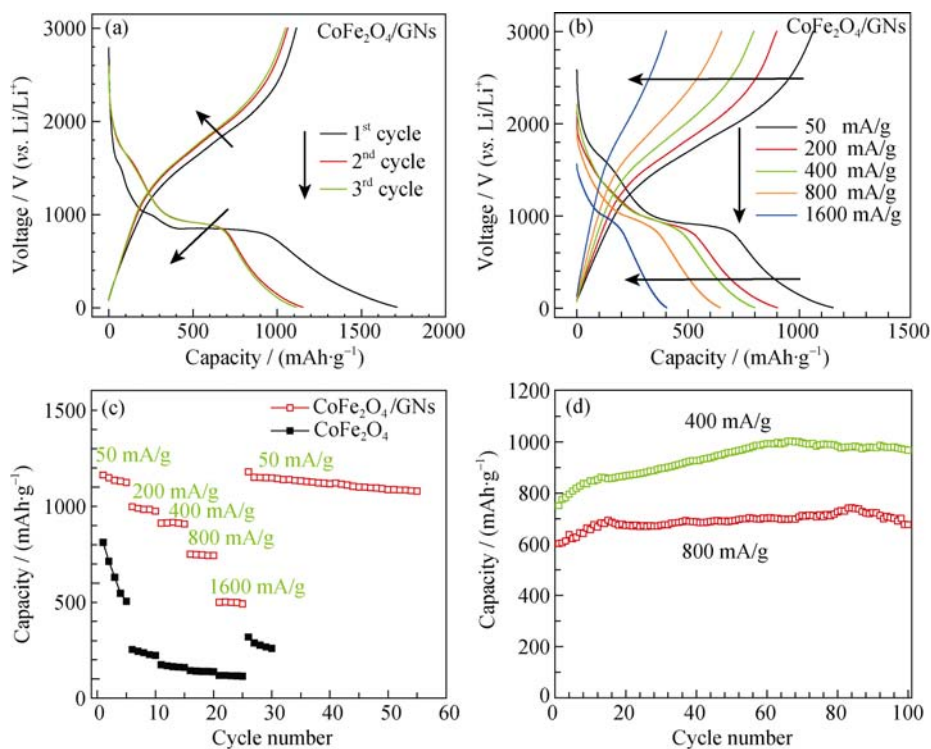


图5 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performances of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ composites

(a) First three cycle of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ composites; (b) Discharge/charge curves of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ at different current density; (c) Rate performance of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ compared with bare CoFe_2O_4 ; (d) Cycle stability of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ at 400 and 800 mA/g

导率,有利于电子的导通和锂离子的扩散;(2)纳米化活性材料锂离子扩散路径短。而 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料循环稳定性的提升主要归因于以下三点:(1)石墨烯对纳米颗粒的固定作用,对稳定活性材料充放电过程有重要作用;(2)引入石墨烯形成的独特三明治结构,有效限制了活性材料充放电过程中的体积变化,增强了活性物质的稳定性;(3) CoO 和 Fe_2O_3 充放电过程不同的电位对脱嵌锂过程体积变化产生体积补偿作用,限制了彼此体积膨胀和收缩。本实验方法制备的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 作为锂离子电池负极材料,具有较好的电化学性能。

3 结论

以一步水热工艺合成得到 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNs}$ 复合材料,石墨烯前驱体氧化石墨烯为 CoFe_2O_4 纳米颗粒提供了形核位点,生成的 CoFe_2O_4 纳米颗粒与石墨烯形成层层堆积的三明治结构。形貌结构及电化学性能的研究结果说明,三明治结构的复合材料可以有效提升电极材料的倍率性能和循环稳定性,为石墨基复合材料的制备提供了研究思路,本研究所制备的复合材料作为锂离子电池具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] FENG MING-YAN, TIAN JIAN-HUAN, LIU YUAN-YUAN, *et al.* Effect of silicon anode additives on lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(6): 647–652.
- [2] DERRIEN GAELLE, HASSOUN JUSEF, PANERO STEFANIA, *et al.* Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(17): 2336–2340.
- [3] XIE JIAN, LIU SHUANG-YU, CAO GAO-SHAO, *et al.* Self-assembly of $\text{CoS}_2/\text{graphene}$ nanoarchitecture by a facile one-pot route and its improved electrochemical Li-storage properties. *Nano Energy*, 2013, **2**(1): 49–56.
- [4] LIU SHUANG-YU, LU XIANG, XIE JIAN, CAO GAO-SHAO, *et al.* Preferential c-axis orientation of ultrathin SnS_2 nanoplates on graphene as high-performance anode for Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(5): 1588–1595.
- [5] SARRADIN J, GUESSOUS A, RIBES M. Synthesis and characterization of lithium intercalation electrodes based on iron oxide thin films. *Journal of Power Sources*, 1996, **62**: 149–154.
- [6] YUAN ZHENG-YONG, HUANG FENG, FENG CHUAN-QI, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 . *Material Chemistry and Physics*, 2003, **79**: 1–4.
- [7] WU G T, WANG C S, ZHANG X B, *et al.* Lithium insertion into CuO/carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 1998, **75**: 175–179.
- [8] SHEN XIAO-PING, JI ZHEN-YUAN, MIAO HUA-JUAN, *et al.* Hydrothermal synthesis of MnCO_3 nanorods and their thermal transformation into Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanorods with single crystalline structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(18): 5672–5676.
- [9] PASERO D, REEVES N, WEST A R. Co-doped Mn_3O_4 : a possible anode material for lithium batteries. *Journal of Power Source*, 2005, **141**(1): 156–158.
- [10] ARAGON M J, PEREZ-VICENTE C, TIRADO J L. Submicronic particles of manganese carbonate prepared in reverse micelles: a new electrode material for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(7): 1744–1748.
- [11] LAVELA P, TIRADO J L, VIDAL-ABACA C. Sol-Gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells. *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(28): 7986–7995.
- [12] ZHONG KAI-FU, XIA XIN, ZHANG BIN, *et al.* MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(10): 3300–3308.
- [13] LIU JIA, PAN QIN-MIN. MnO/C Nanocomposites as high capacity anode materials for Li-ion batteries. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2010, **13**(10): A139–A142.
- [14] LIU YA-MIN, ZHAO XIU-YUN, LI FAN, *et al.* Facile synthesis of MnO/C anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(18): 6448–6452.
- [15] SUN BING, CHEN ZHI-XING, KIM HYUN-SOO, *et al.* MnO/C core-shell nanorods as high capacity anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(6): 3346–3349.
- [16] LIN ZHAN, JI LI WEN, WOODROOF MARIAH D, *et al.* Electrodeposited $\text{MnO}_x/\text{carbon}$ nanofiber composites for use as anode materials in rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 5025–5031.
- [17] DING YUAN-LI, WU CHUN-YANG, YU HONG-MING, *et al.* Coaxial MnO/C nanotubes as anodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(16): 5844–5848.
- [18] CHEN JIAN-HAO, JIANG CHAUN, XIAO SHU-DONG, *et al.* Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 . *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(4): 206–209.