

基于共价键作用的四氧化三铁-还原氧化石墨烯 复合材料的合成及其储锂性能

秦士林¹, 李继成¹, 李朝晖¹, 胡忠良², 丁燕怀³, 雷钢铁¹, 肖启振¹

(1. 湘潭大学 化学学院, 湘潭 411105; 2. 湖南工业大学 冶金工程学院, 株洲 412007; 3. 湘潭大学 土木工程与力学学院, 湘潭 411105)

摘要: 采用溶剂热法制备单分散的 Fe_3O_4 微球, 对其表面进行包覆 SiO_2 和氨基化处理, 再与氧化石墨烯复合, 化学还原后得到 Fe_3O_4 -W-RGO 复合材料。SEM 和 TEM 照片显示, SiO_2 均匀包覆在 Fe_3O_4 微球(直径~440 nm)表面形成 Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳微球, 紧密束缚于 RGO 纳米片表面。XRD 测试结果表明 Fe_3O_4 微球结晶度好、纯度高。电化学性能测试结果表明: 在 0.01~3.00 V 电压范围和 0.1C 倍率下, Fe_3O_4 -W-RGO 复合材料的首次放电容量为 1246 mAh/g, 100 次循环后保持 830 mAh/g; 在 2C 倍率下放电容量达到 484 mAh/g, 具有较好的倍率性能和循环性能。

关键词: 四氧化三铁; 氧化石墨烯; 共价键作用; 锂离子电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Ferric Oxide-reduced Graphene Oxide Composite Material: Synthesis Based on Covalent Binding and Its Lithium-storage Property

QIN Shi-Lin¹, LI Ji-Cheng¹, LI Zhao-Hui¹, HU Zhong-Liang²,
DING Yan-Huai³, LEI Gang-Tie¹, XIAO Qi-Zhen¹

(1. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. College of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 3. College of Civil Engineering & Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Monodispersed ferromagnetic oxide (Fe_3O_4) microspheres were prepared by a solvo-thermal method at first. They were coated with a thin layer of silica, and modified with amino groups. These updated microspheres were mixed with graphene oxide (GO) followed by a chemical reduction to yield Fe_3O_4 -W-RGO. The sample was characterized with scanning electron microscopy (SEM) and transition electron microscopy (TEM). Fe_3O_4 microspheres (~440 nm in diameter) are proved to be surface-coated by a SiO_2 layer homogeneously to afford Fe_3O_4 @ SiO_2 core-shell microspheres, tightly bound to reduced graphene oxide (RGO) nanosheets. From X-ray diffraction (XRD) patterns, Fe_3O_4 microspheres display good crystallinity and high purity. Results of electrochemical measurements indicate that Fe_3O_4 -W-RGO sample can deliver an initial capacity of 1246 mAh/g at 0.1C rate over 0.01 V-3.00 V (vs. Li^+/Li), and retain 830 mAh/g after 100 cycles. Even at 2C rate, it can still deliver a capacity of 484 mAh/g. All results suggest that Fe_3O_4 -W-RGO composite material possesses good rate capability and cycling performance when used as anode material for lithium-ion batteries.

Key words: ferromagnetic oxide; graphene oxide; covalent binding interaction; lithium-ion batteries

收稿日期: 2017-09-12; 收到修改稿日期: 2017-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(21376069, 21576075); 湖南省教育厅科技项目(17A205)

National Natural Science Foundation of China (21376069, 21576075); Science Research Project of Hunan Provincial Department of Education (17A205)

作者简介: 秦士林(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 876779691@qq.com

通讯作者: 李朝晖, 教授. E-mail: lzh69@xtu.edu.cn; 胡忠良, 教授. E-mail: david10103@sina.com

锂离子电池由于能量密度高,已经在便携式电子设备上得到了广泛应用。碳基负极材料(石墨)的比容量一般低于 400 mAh/g^[1],基于化学转化反应机理的过渡金属化合物负极材料具有比碳材料更高的比容量^[2-7]。例如,在 0.01~3.00 V(vs. Li⁺/Li)电压范围和 0.1 A/g 电流密度下,MoS₂/石墨烯复合材料的比容量为 800 mAh/g^[7],SnO₂ 为 609 mAh/g^[8],V₂O₃/C 复合材料为 774.8 mAh/g^[9],*h*-MoO₃@C 纳米纤维为 946.6 mAh/g^[10]。其中,铁基氧化物 Fe₃O₄ 具有合成成本低、环境友好和资源丰富等优点,是一种发展前景良好的锂离子电池负极材料^[11-13]。在 0.01~3.00 V 电压范围内,可以放出 926 mAh/g 的理论比容量;但是,其在充放电过程中的体积膨胀-收缩现象可能引起电极容量逐渐衰减,造成循环性能恶化。

石墨烯作为一种二维功能材料,已经获得广泛的研究并应用在多个方面^[7,14-18]。为了改善 Fe₃O₄ 的循环性能,研究人员将 Fe₃O₄ 材料与还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)复合,有效缓解了 Fe₃O₄ 材料的体积膨胀问题^[19-30]。其中, RGO 与被包覆纳米颗粒间的复合方式主要有:静电作用机理^[19-21,25,27]和共价键作用机理^[21,27-28,30]。相对于静电作用,依靠共价键作用形成的四氧化三铁/石墨烯复合材料具有更稳定的复合结构,可抑制 Fe₃O₄ 微球与 RGO 的分离。然而,合成 RGO 柔性包裹每一个金属氧化物纳米颗粒的制备工艺相当繁琐。为了达到与 RGO 柔性包裹电极材料相似的效果,本课题组在 Fe₃O₄ 微球表面均匀包覆 SiO₂ 纳米层,再通过共价键作用将其与 RGO 纳米片复合得到 Fe₃O₄@SiO₂-RGO 纳米复合材料。其中, SiO₂ 纳米层可以包裹充放电过程中解聚的 Fe₃O₄ 初级纳米颗粒,抑制其脱离导电网络,改善循环性能; RGO 纳米片可以提高 Fe₃O₄ 微球的导电性,改善其倍率性能。

1 实验方法

1.1 Fe₃O₄ 微球的制备

在含有 2.00 g PEG4000 的 100 mL 乙二醇和 10 mL 去离子水的溶液中加入 3.25 g FeCl₃·6H₂O 和 7.20 g CH₃COONa·3H₂O,搅拌 30 min 后转移至 200 mL 具有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,200℃ 恒温 8 h,自然冷却至室温。磁性分离收集反应釜中的沉淀,分别用水和乙醇洗涤 3 次后,60℃ 下真空干燥 6 h,得到 Fe₃O₄ 微球样品。

1.2 Fe₃O₄-W-RGO 复合材料的制备

首先,将 0.50 g 合成的 Fe₃O₄ 微球超声分散在

装有 200 mL 乙醇的四口烧瓶中,再加入 5.0 mL 氨水(28%),升高温度至 60℃,并恒温机械搅拌 15 min。然后,逐滴加入 1.0 mL 正硅酸乙酯(TEOS),持续搅拌 8 h。沉淀离心分离,分别用水和乙醇洗涤 3 次后,60℃ 真空干燥 6 h,得到 SiO₂ 包覆的 Fe₃O₄ 核-壳复合微球(Fe₃O₄@SiO₂)。

其次,将 Fe₃O₄@SiO₂ 微球超声分散在装有 40 mL 水、100 mL 异丙醇和 1.0 mL 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)混合液的四口烧瓶中,通 N₂ 30 min 后,再升温至 70℃,搅拌 6 h。产物磁性分离,分别用水和乙醇洗涤 3 次后,60℃ 真空干燥 6 h,得到氨基化修饰的 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂。

最后,将 80 mg GO 超声分散于 400 mL 水中,加入 40 mg 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺(EDC)和 32 mg *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS),形成均匀的悬浮液。将 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ 加入到上述悬浮液中,并加入 4.0 mL 水合肼,80℃ 恒温机械搅拌 1 h。将产物磁性分离,分别用乙醇和水各洗涤三次,60℃ 真空干燥 6 h,得到基于共价键作用形成的还原氧化石墨烯束缚的四氧化三铁复合材料(Fe₃O₄-W-RGO)。

1.3 材料的表征

X 射线衍射谱分析在 D/MAX-2500(Rigaku)仪器上进行,测试条件: Cu K α 射线($\lambda=0.0154$ nm),扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,管流 250 mA,管压 40 kV。样品的形貌用扫描电子显微镜(JEOL, JSM-6610A)和透射电子显微镜(JEOL, JSM-2100F)观察。用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Escalab 250XI)分析元素的价态。N₂ 吸附-脱附曲线在 TriStar II 3020 仪器上测试获得,使用 BET 方程计算样品的比表面积,采用 BJH 方法得到样品的孔径分布曲线。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Profile spectrometer, Leeman Laboratories)测试样品中的硅含量。

1.4 电化学性能测试

将电活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 8:1:1 的质量比例混合均匀,滴加 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌成粘稠浆料。然后,将浆料均匀涂膜在铜箔上,120℃ 真空干燥 24 h。最后,将干燥的电极片冲裁成 $\phi 10$ mm 的圆片,作为测试电极,每个圆片的电活性物质约为 3.8 mg。在手套箱中,将电极圆片与金属锂片组装为 2016 型纽扣式电池,电解液为 LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸甲乙酯(EMC)+碳酸二甲酯(DMC)(深圳新宙邦公司 LBC305-01),隔膜为 Celgard 2400 聚丙烯-聚乙烯多孔膜。

采用新威 TC5.X 测试系统对纽扣电池进行充放

电测试, 电压范围为 0.01~3.00 V。采用 CHI 640e 型电化学工作站(上海辰华公司)进行循环伏安和电化学交流阻抗测试, 循环伏安扫描速率为 0.1 mV/s, 电压范围为 0.01~3.00 V, 交流阻抗测试频率 100 kHz~0.01 Hz, 交流振幅 5 mV。

2 结果和讨论

2.1 微观结构分析

图 1(a)为未包覆 Fe_3O_4 微球的 XRD 图谱以及用 GSASII 软件按 Rietveld 方法精修后的图谱^[31]。由图可知, 合成材料的 XRD 图谱中的特征衍射峰与典型 Fe_3O_4 的标准卡片 PDF#89-2355 一致, 其中(311)晶面的间距为 0.25315 nm。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (合成方法见补充材料)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品的 XRD 图谱如图 1(b)所示。由图可知, $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间未出现属于石墨烯(002)晶面的特征衍射峰, 表明 RGO 样品的石墨化程度不高。其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品中未出现 SiO_2 的特征衍射峰, 说明 SiO_2 包覆层为无定形结构。RGO 与氨基化修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微球之间的共价键作用可通过 FT-IR 数据证明^[32]。

图 1(c)和(d)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品 XPS 图谱中 $\text{Fe}2\text{p}$ 和 $\text{C}1\text{s}$ 的信号, 其中 724.6 和 711.0 eV 的能谱峰分别属于 Fe_3O_4 材料的 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 信号, 其位置和形状与文献报道一致^[27,33-34]; 经过水合肼处理后, GO 原料含有的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 不饱和官能团(如图 S1(a))的含量明显降低, $\text{C}-\text{C}$ 键的含量显著增加, 表明 GO 原料得到一定程度的还原。XPS 全谱曲线(图 S1(b))显示, 此样品中含有 Si 元素, 其含量约为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 质量的 3.2%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 的碳含量由其在空气中的热失重分析确定(图 S2), 质量分数分别为 9.5%和 11.7%。

2.2 形貌分析

图 2(a)、(b)和(c)分别为样品 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 的 SEM 照片。由图 2(a)可知, 水热法合成的未包覆 Fe_3O_4 样品具有微球形貌, 粒径分布均匀, 微球直径为~440 nm(粒径分布见图 S3), 且由初级纳米颗粒聚集而成。由图 2(b)可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 样品中的一些 Fe_3O_4 微球聚集在一起, 与 RGO 脱离。而在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品中, SiO_2 层均匀包覆在 Fe_3O_4 微球表面(图 2(c), 黄色箭头所指), 与 RGO 纳米片紧密接触。 SiO_2 包覆层的厚度为 15 nm, 与

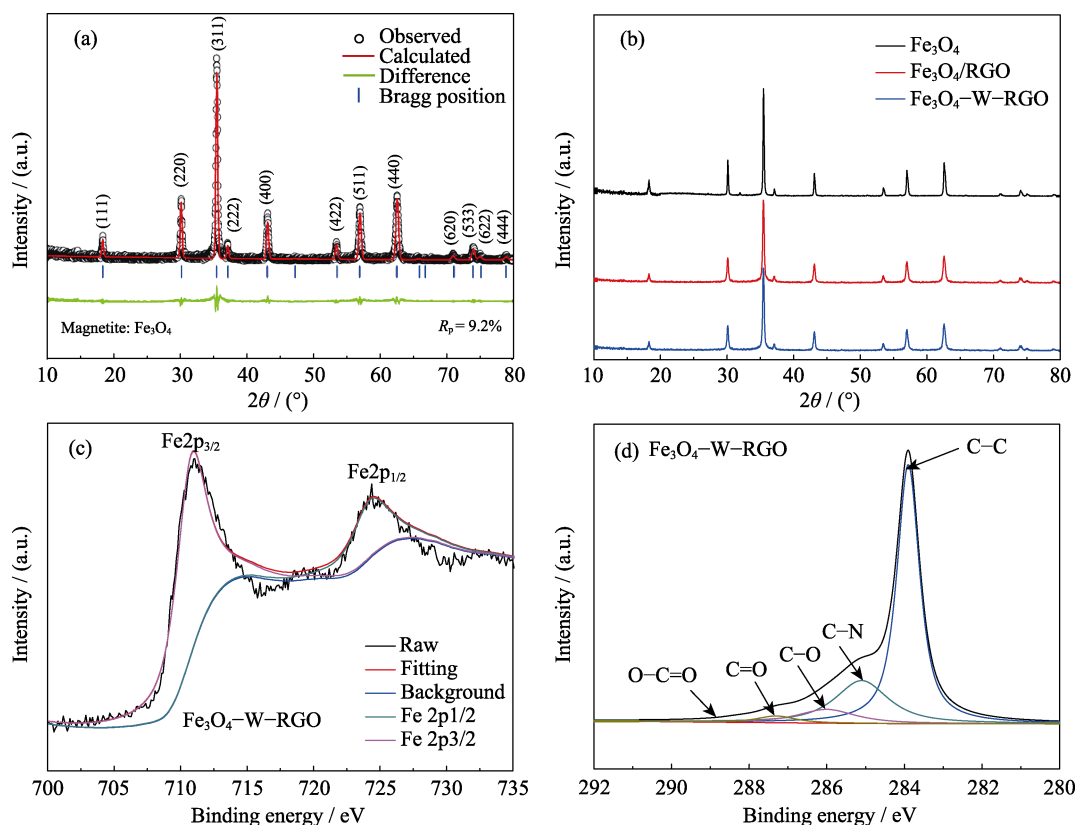


图 1 样品 Fe_3O_4 的 XRD 图谱及其 Rietveld 精修图谱(a), Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品的 XRD 图谱(b), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品中 $\text{Fe}2\text{p}$ (c)和 $\text{C}1\text{s}$ (d)的 XPS 图谱

Fig. 1 XRD patterns and the Rietveld refinement of Fe_3O_4 sample (a), XRD patterns of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ samples (b), $\text{Fe}2\text{p}$ (c) and $\text{C}1\text{s}$ (d) XPS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ sample

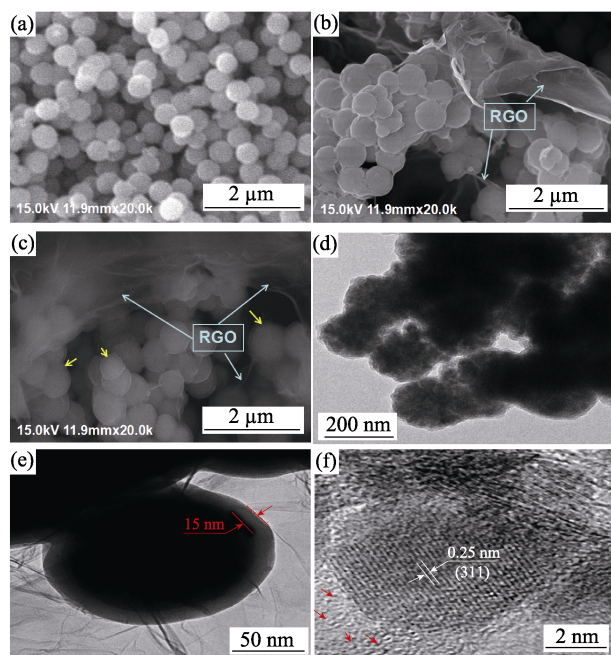


图 2 样品 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (b) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ (c) 的 SEM 照片; 样品 Fe_3O_4 的 TEM 照片(d) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 的 HRTEM 照片(e)~(f)

Fig. 2 SEM images of Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ (c) samples, TEM image of Fe_3O_4 (d) and HRTEM images (e, f) of the sample $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$

RGO 紧密结合在一起(图 2(e)). 由图 2(f) 可见, Fe_3O_4 微球的初级晶粒粒径为 ~ 10 nm, 表现出明显的(311) 晶面, 其中红色箭头标出的微孔来源于 RGO 材料。

样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线分别如图 3(a) 和 (b) 所示。由图可知, Fe_3O_4 微球具有 ~ 3 和 ~ 14 nm 的介孔, 以及 55 nm 的大孔, 介孔由初级纳米颗粒堆砌而成, 大孔则是由次级颗粒堆砌而成。而复合材料中出现的 1.9 nm 微孔来源于 RGO 所含有大量微孔(图 2(f))。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品中存在的较多 5~20 nm 的介孔可能来自 SiO_2 包覆层。 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品的 BET 比表面积分别为 14.62、38.12 和 46.75 m^2/g 。复合材料的比表面积明显大于纯 Fe_3O_4 微球, 主要是 RGO 材料中存在大量微孔结构造成的。

2.3 电化学性能研究

图 4(a)、(b) 和 (c) 分别为样品 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 在 0.1C (1C = 926 mA/g) 倍率下不同次数的充放电曲线, 其首次放电容量分别为 1020、1230 和 1246 mAh/g, 库伦效率为 68%、74% 和 78%。首次放电曲线显示, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 的首次放电平台电压分别为 0.77/0.73、0.86/0.77 和 0.91/0.78 V; 首次充电平台电压依次为 1.70、1.68 和 1.65 V, 表明复合材料中 RGO 的导电性致使其具有较小的电极极化。经过 100 次循环后, Fe_3O_4 、

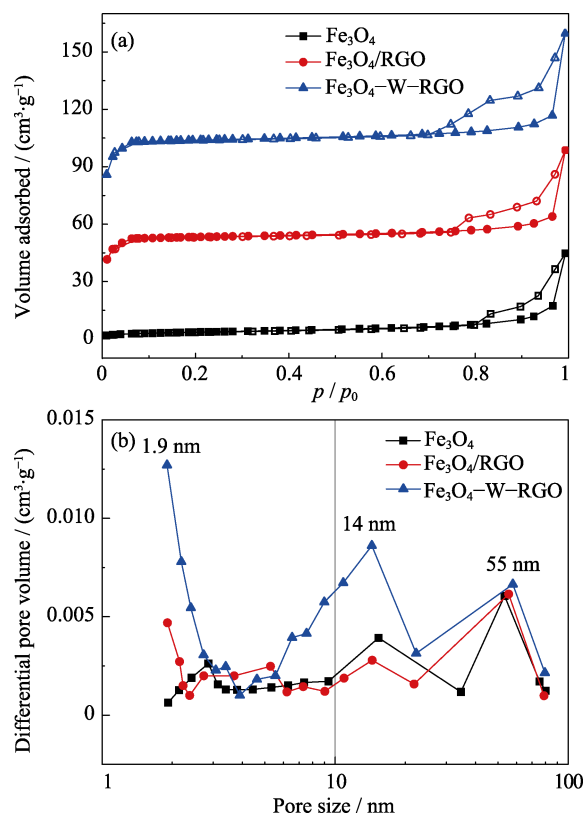


图 3 样品的 N_2 吸附-脱附等温线(a) 及其孔径分布曲线(b)
Fig. 3 N_2 isothermal adsorption-desorption curves of the samples (a) and pore-size distribution curves (b)

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 的放电容量分别为 218、461 和 830 mAh/g(图 4(d)). 在 0.1C 倍率下, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 显示出最佳的循环性能, 说明通过共价键作用合成的样品的循环性能明显优于通过静电作用合成的样品。因为 Fe_3O_4 微球即使在嵌-脱锂的过程中因发生体积变化而分解为更小的颗粒, 其仍被包裹在 SiO_2 壳内; 而且由于共价键作用, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 微球与 RGO 基体结合得比较牢固(图 S5(c)), 保障了电极材料的电化学活性。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 样品由于静电作用力较弱, 循环后部分 Fe_3O_4 微球与 RGO 基体分离(图 S5(b)), 脱离电极的导电网络, 引起容量的衰减。 Fe_3O_4 微球与 RGO 基体间的作用机理如图 5 所示。三者在 2C 倍率下的放电容量分别为 236、323 和 484 mAh/g(图 4(e)), 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 在 0.2、0.5 和 1C 的容量分别为 759、607 和 531 mAh/g, 体现出良好的倍率性能。与文献报道的其它同类复合材料比较(表 S1, 补充材料), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品具有较好的循环性能, 但是倍率性能有待进一步改善。

由图 4(a')、(b') 和 (c') 可知, 在首次阴极扫描过程中, 随着 Li^+ 离子嵌入 Fe_3O_4 晶体中, 样品于 1.0 V 左右出现还原峰, 对应 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 的还原反应 $[\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)]^{[22]}$; 于 0.5 V 左

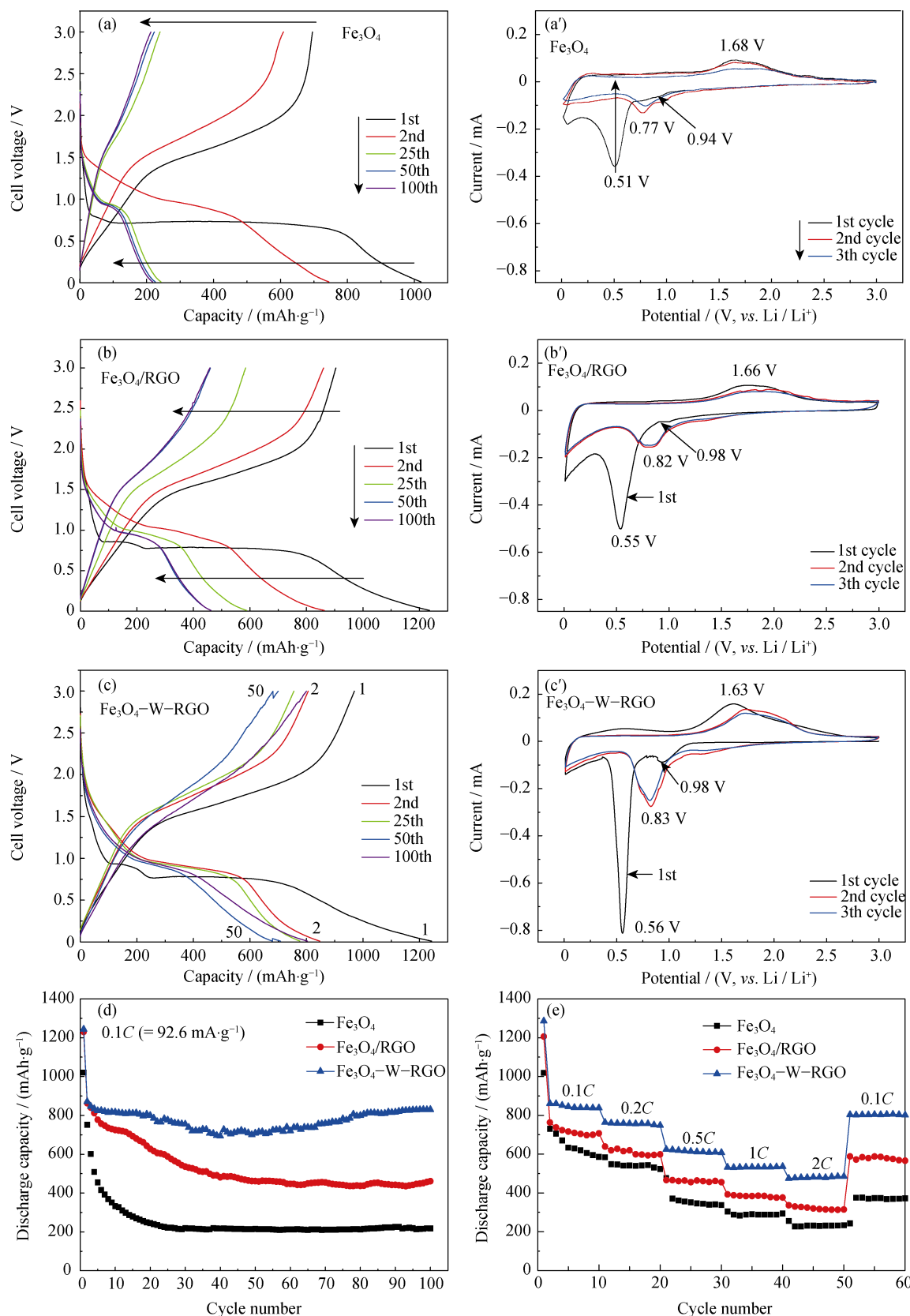


图 4 样品在不同循环次数的充放电曲线及其前 3 次循环伏安曲线图、0.1C 倍率的循环性能和倍率性能图

Fig. 4 Galvanostatic charge/discharge profiles of the samples at various cycles and their cyclic voltammograms for the first three cycles, cycling performance and rate capability

右出现的还原峰对应 Fe^{2+} 转化为 Fe^0 的还原反应 $[\text{Li}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O}]$, 同时伴随着

电解液在电极材料表面发生副反应, 形成 SEI 膜。阳极扫描过程中, 1.6 V 左右出现的氧化峰对应 Fe^0 转化

为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化反应 $[3\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O} - 4\text{Li}^+ - 8\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4]$ ^[22,25]。在随后的阴极扫描过程中, 由于 Fe_3O_4 颗粒的细化和生成的 SEI 膜较少, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的还原反应电位转移到 0.8 V 左右^[25,35]。

相对于 Fe_3O_4 , 复合 RGO 后的 Fe_3O_4 具有较高的阴极还原峰电位和较低的阳极氧化峰电位, 以及更大的峰电流, 表明 RGO 可以降低电极材料的极化, 有利于电荷迁移, 这与样品充放电曲线平台电位的变化结果一致。与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 样品相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 在 0.01 V 附近电解质溶液分解反应较弱, 峰电流较强, 而峰积分面积相近。这主要是因为 RGO 表面的含氧官能团与 SiO_2 表面的修饰氨基之间的成键作用导致 RGO 中的活性不饱和键数量减少, 所以, 尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 中含有较多的 RGO 成分、更大的比表面积, 在 0.01 V 峰的电解液分解现象减弱, 但是其在 0.56 V 峰的积分面积与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 相近。而且, 由于共价键的作用, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 与 RGO 的接触比较紧密, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 在 0.56 V 电位的峰电流明显变大, 导致其具有更好的倍率性能(图 4(e))。

图 6(a)、(b)和(c)分别为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品循环前和 100 次循环后的交流阻抗图, 其等效电路如图 6(d)中插图所示, 拟合数据

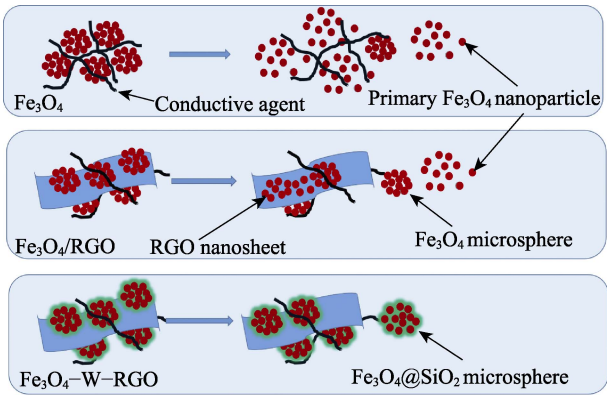


图 5 样品在充放电循环前后的形貌变化示意图
Fig. 5 Schematic illustration of the morphology change of samples before and after the repeated charging-discharging process

列于图 6(d)的表中。图中变形半圆在高频率区的实部阻抗轴上的截距与电池的内阻(R_i)有关, 中频率部分对应的实部阻抗值与电极/溶液界面的电荷转移电阻(R_{ct})有关, 低频率端则对应锂离子在电极中的扩散阻抗(Z_w)^[25,35]。由图 6(d)可知, 在循环前后, Fe_3O_4 样品的 R_i 由 3.503 Ω 增加到 11.83 Ω , R_{ct} 由 228.2 Ω 增加到循环后的 388.6 Ω ; $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品的 R_i 由 1.805 Ω 增加到 1.915 Ω , R_{ct} 由 101.3 Ω 增加到 121.4 Ω 。由此可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ 样品的 R_i

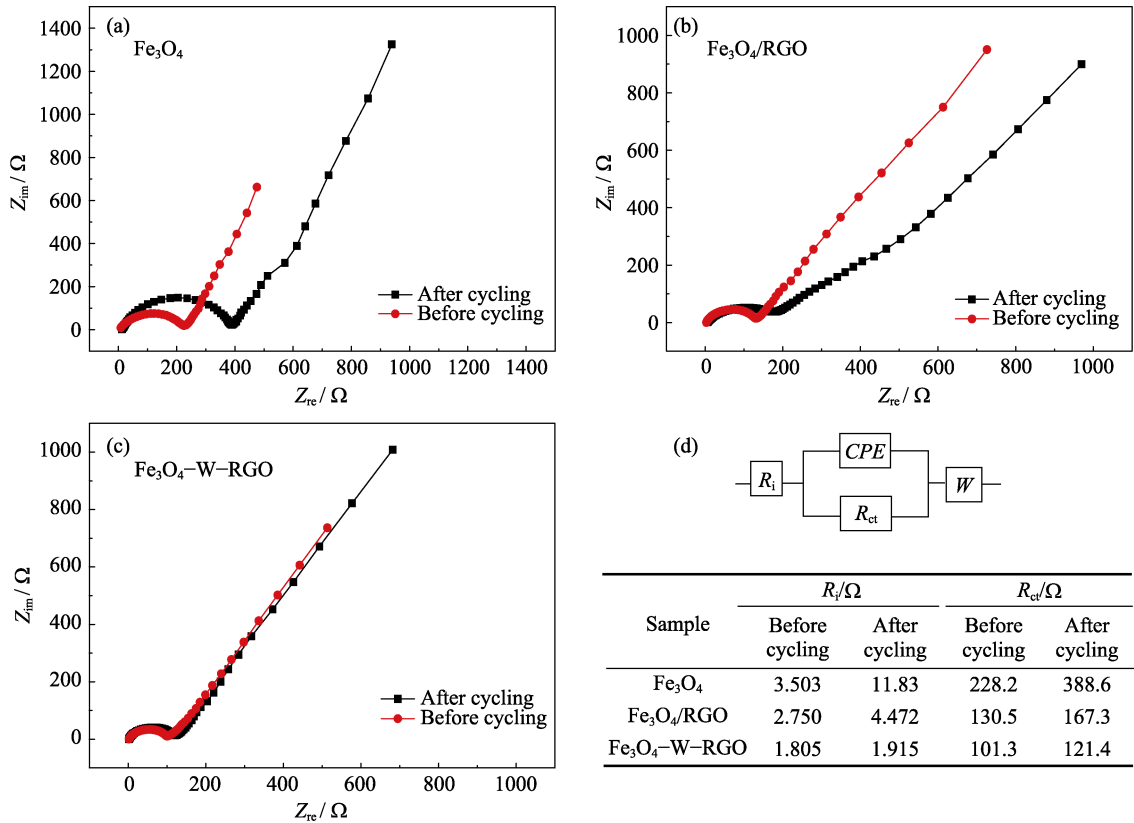


图 6 样品循环前后的电化学阻抗谱的 Nyquist 图, 等效电路图及其拟合数据
Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of the samples before and after cycling, equivalent circuit model and the simulated data

和 R_{ct} 增加幅度最低,这表明:纯 Fe_3O_4 微球在循环过程中分解为更多的小颗粒(图 S5(a)),部分颗粒可能脱离电极中的导电网络而引起 R_i 上升,较多 SEI 膜的形成则导致 R_{ct} 显著增加。而在 Fe_3O_4 -W-RGO 样品中,包裹在 SiO_2 壳内的 Fe_3O_4 微球被牢固束缚在 RGO 基体上,即分解为更多的小颗粒,因为 SiO_2 包裹层的隔离作用,阻碍了循环过程中 SEI 膜的持续增长,且不易从 RGO 基体脱离(如图 5 所示),所以 R_i 和 R_{ct} 值最小且变化不大,使其呈现较好的循环性能和倍率性能。

3 结论

采用 TEOS 和 APTES 对 Fe_3O_4 微球进行 SiO_2 包覆和氨基化修饰,与氧化石墨烯表面的官能团形成共价键,成功合成了结合紧密且结构稳定的 Fe_3O_4 -W-RGO 复合材料。电化学性能测试结果表明,共价键的作用使 Fe_3O_4 微球被牢固地束缚在 RGO 基体上,从而有效抑制其在充放电过程中因为体积膨胀收缩而从石墨烯基体上脱落的问题,改善了 Fe_3O_4 材料的倍率性能和循环性能。然而,相对于其它复合材料^[33-34], Fe_3O_4 -W-RGO 复合材料的倍率性能有待进一步提高。因此,优化 Fe_3O_4 微球的形貌、 SiO_2 包覆层的厚度以及 RGO 在 Fe_3O_4 -W-RGO 复合材料中的含量,改善其倍率性能和循环性能值得进一步深入研究。

参考文献:

- [1] LI J, CAO Y, WANG L, *et al.* Performance of coal-derived spherical porous carbon as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(9)**: 909–915.
- [2] LIU M X, MIAO L, LU W J, *et al.* Porous carbon materials: design, synthesis and applications in energy storage and conversion devices. *Chinese Science Bulletin*, 2017, **62(6)**: 590–605.
- [3] ZHANG J, YU A. Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries. *Science Bulletin*, 2015, **60(9)**: 823–838.
- [4] NI J, LI Y. Carbon nanomaterials in different dimensions for electrochemical energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6(17)**: 1600278.
- [5] MING H, MING J, QIU J, *et al.* Lithium-ion full batteries based on the anode of non-metallic lithium. *Progress in Chemistry*, 2016, **28(2/3)**: 204–218.
- [6] SUN T, YANG Q, YU J Y, *et al.* Fabrication and lithium storage performance of ZnO-C three dimensional network coatings. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(5)**: 483–488.
- [7] LIU Z Q, TANG Y F, LIN T Q, *et al.* Preparation and characterization of graphene-MoS₂ composite anode materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(4)**: 345–350.
- [8] ZHAI L, ZHANG J, LI X, *et al.* F127 template on pore structure and electrochemical performances of mesoporous SnO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(6)**: 588–596.
- [9] AN X, YANG H, WANG Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of coherent porous V₂O₅/carbon nanocomposites for high-performance lithium- and sodium-ion batteries. *Science China Materials*, 2017, **60(8)**: 717–727.
- [10] CHEN Z, LIU Y, ZHANG H, *et al.* In-situ phase transition to form porous h-MoO₃@C nanofibers with high stability for Li⁺/Na⁺ storage. *Science China Materials*, 2017, **60(8)**: 755–765.
- [11] KANG E, JUNG Y S, CAVANAGH A S, *et al.* Fe₃O₄ nanoparticles confined in mesocellular carbon foam for high performance anode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21(13)**: 2430–2438.
- [12] LIU J, NI J, ZHAO Y, *et al.* Grapecluster-like Fe₃O₄@C/CNT nanostructures with stable Li-storage capability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(41)**: 12879–12884.
- [13] LIU J, HOU M, SHEN Y, *et al.* Electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ nanowire/Fe₃O₄ nanoparticle compound as anode material of lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2017, **241**: 179–188.
- [14] LIN T, CHEN I W, LIU F, *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science*, 2015, **350(6267)**: 1508–1513.
- [15] WU S, XU R, LU M, *et al.* Graphene-containing nanomaterials for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**: 1500400.
- [16] SUN S, WU P. Spectral insights into microdynamics of thermoresponsive polymers from the perspective of two-dimensional correlation spectroscopy. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, **35(6)**: 700–712.
- [17] LUO Z, XIAO Q, LEI G, *et al.* Si nanoparticles/graphene composite membrane for high performance silicon anode in lithium ion batteries. *Carbon*, 2016, **98**: 373–380.
- [18] HU Z, QIN S, HUANG Z, *et al.* Stepwise synthesis of graphene oxide-wrapped magnetic composite and its application for the removal of Pb (II). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, **42(10)**: 4239–4247.
- [19] ZHOU G, WANG D W, LI F, *et al.* Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2010, **22(18)**: 5306–5313.
- [20] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, *et al.* Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, 2016, **116(9)**: 5464–5519.
- [21] HE F, FAN J, MA D, *et al.* The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding. *Carbon*, 2010, **48(11)**: 3139–3144.
- [22] ZHU S P, WU T, SU H M, *et al.* Hydrothermal synthesis of Fe₃O₄/rGO nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, **32(11)**: 2737–2744.
- [23] CHEN Y, SONG B, TANG X, *et al.* One-step synthesis of hollow porous Fe₃O₄ beads-reduced graphene oxide composites with superior battery performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(34)**: 17656–17662.
- [24] ZHAO L, GAO M, YUE W, *et al.* Sandwich-structured graphene-Fe₃O₄@carbon nanocomposites for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(18)**: 9709–9715.
- [25] ZHU K, ZHANG Y, QIU H, *et al.* Hierarchical Fe₃O₄ microsphere/reduced graphene oxide composites as a capable anode for lithium-ion batteries with remarkable cycling performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **675**: 399–406.

- [26] ZHANG K, LI P, MA M, *et al.* Core-shelled low-oxidation state oxides@reduced graphene oxides cubes *via* pressurized reduction for highly stable lithium ion storage. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(17)**: 2959–2965.
- [27] LI L, GAO P, GAI S, *et al.* Ultra small and highly dispersed Fe_3O_4 nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2016, **190**: 566–573.
- [28] ZHOU J, SONG H, MA L, *et al.* Magnetite/graphene nanosheet composites: interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2011, **1(5)**: 782–791.
- [29] EL-KADY M F, SGAO Y, KANER R B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**: 16033.
- [30] QIU XIAO-ZHEN, XU JUN-MING, XU ZHEN, *et al.* Preparation of uniform magnetic Fe_2O_3 nanoparticles @multi-layer graphene composites with complexation method. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(12)**: 1335–1340.
- [31] TOBY B H, VON DREELE R B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, **46(2)**: 544–549.
- [32] HU Z, QIN S, HUANG Z, *et al.* Recyclable graphene oxide-covalently encapsulated magnetic composite for highly efficient Pb(II) removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5(5)**: 4630–4638.
- [33] FU Y, WEI Q, WANG X, *et al.* A facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles/graphene for high-performance lithium/sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 2016, **6(20)**: 16624–16633.
- [34] JIANG Y, JIANG Z J, YANG L, *et al.* A high-performance anode for lithium ion batteries: Fe_3O_4 microspheres encapsulated in hollow graphene shells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(22)**: 11847–11856.
- [35] YE J, HAO Q, LIU B, *et al.* Facile preparation of graphene nanosheets encapsulated Fe_3O_4 octahedra composite and its high lithium storage performances. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **315**: 115–123.

基于共价键作用的四氧化三铁-还原氧化石墨烯复合材料的合成及其储锂性能

秦士林¹, 李继成¹, 李朝晖¹, 胡忠良², 丁燕怀³, 雷钢铁¹, 肖启振¹

(1. 湘潭大学 化学学院, 湘潭 411105; 2. 湖南工业大学 冶金工程学院, 株洲 412007; 3. 湘潭大学 土木工程与力学学院, 湘潭 411105)

1.1.1 原料

氧化石墨烯(XF033)采购于南京先丰纳米材料科技有限公司, 聚乙二醇 PEG4000 从 Aldrich 公司购买, 水合肼(80%)从上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买, 其他化学试剂均从国药集团上海化学试剂有限公司购买。

1.1.2 Fe₃O₄/RGO 复合材料的合成

将 0.50 g 合成的 Fe₃O₄ 微球分散在装有 100 mL 乙醇/水(体积比 1 : 1)混合液的三口烧瓶中, 再加入 1 mL 硅烷偶联剂 KH-550, 用冰醋酸调节 pH 值为 6。然后, 通入氮气搅拌 4 h, 离心分离并用水洗涤 3 次。将此表面正电荷修饰的 Fe₃O₄ 微球加入到含有 80 mg 氧化石墨烯的 400 mL 水溶液中, 超声处理 30 min。最后, 加入 4 mL 水合肼, 80℃恒温机械搅拌 1 h, 自然冷却至室温, 磁性分离收集沉淀, 分别用水和乙醇洗涤 3 次, 60℃真空干燥 6 h, 得到静电作用形成的四氧化三铁/还原氧化石墨烯复合材料(Fe₃O₄/RGO)。

1.1.3 RGO 材料的合成

80 mg 氧化石墨烯的 400 mL 水溶液中, 超声处理 30 min。加入 4 mL 水合肼, 80℃恒温机械搅拌 1 h, 自然冷却至室温, 抽滤, 滤渣分别用水和乙醇洗涤 3 次, 60℃真空干燥 6 h, 得到还原氧化石墨烯材料(RGO)。

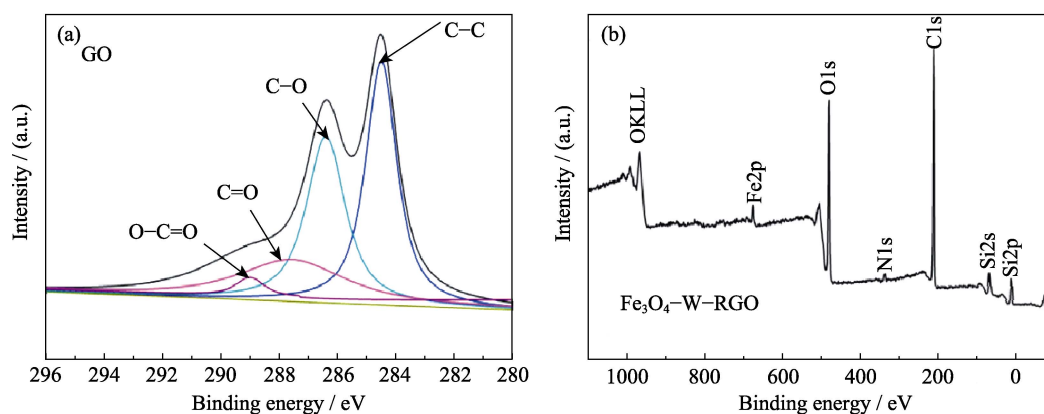


图 S1 (a)所购氧化石墨烯的 C1s XPS 光谱, (b)Fe₃O₄-W-RGO 样品的全 XPS 光谱

Fig. S1 C1s XPS spectrum of the as-purchased graphene oxide (a) and Survey XPS spectrum of the Fe₃O₄-W-RGO sample (b)

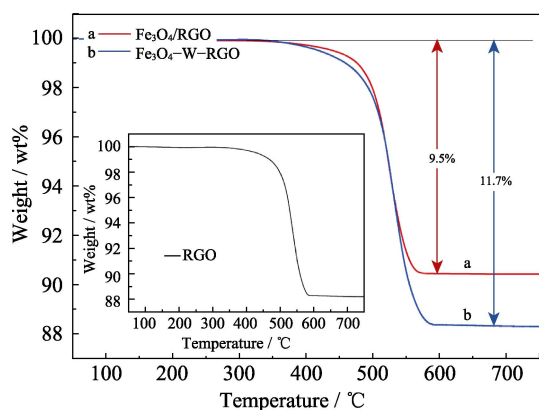


图 S2 样品在空气气氛中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率从 50°C 升温到 750°C 的热失重分析曲线

Fig. S2 TG analysis of the samples at the $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ over the temperature range of $50\text{--}750^{\circ}\text{C}$ under the air atmosphere

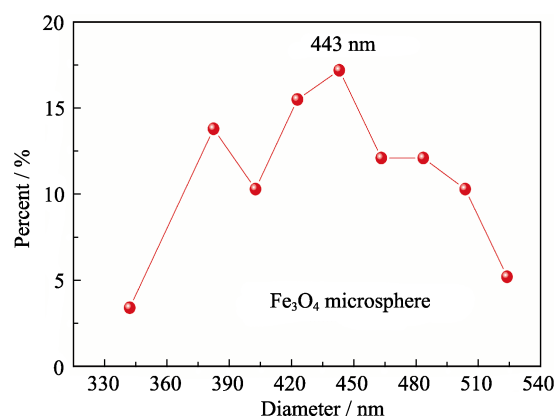


图 S3 Fe_3O_4 微球的颗粒大小分布曲线(以图 3(a)为基础统计)

Fig. S3 Size distribution of Fe_3O_4 microspheres (calculated based on Fig. 3(a))

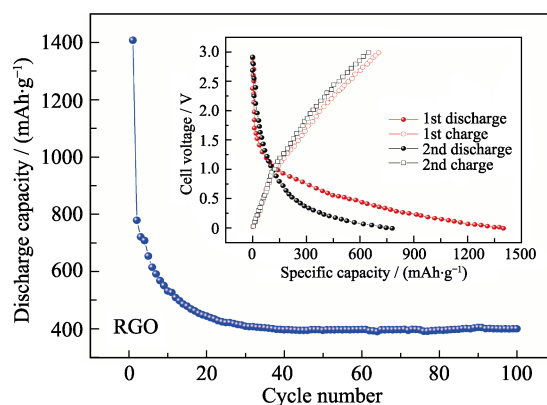


图 S4 RGO 电极在 0.1C 倍率的循环性能以及第 1 和 2 次充放电曲线(插图)。RGO 材料在第 1 次可以输出 1400 mAh/g 的容量, 30 次后仍保持 400 mAh/g 的容量

Fig. S4 Cycling performance of the RGO electrode at the 0.1C rate and the first and second charges and discharges (inset). The RGO material can deliver the capacities of 1400 mAh/g in the first cycle, and 400 mAh/g after 30 cycles

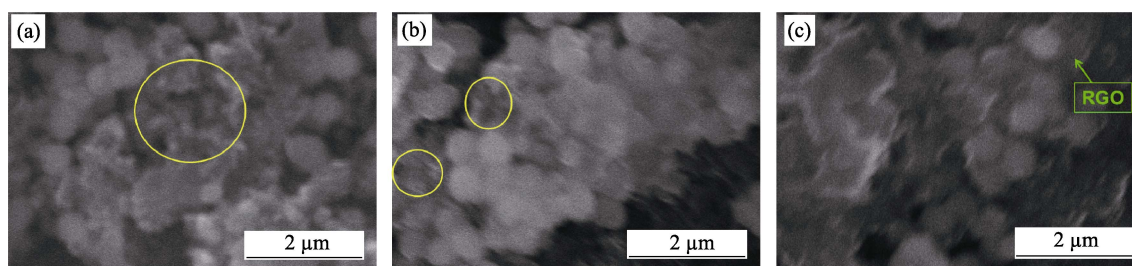


图 S5 Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ (c)样品 100 次循环的 SEM 照片。黄色圆圈区表示破裂的 Fe_3O_4 微球, 即聚集的初级纳米颗粒经过重复的充电和放电被打散

Fig. S5 SEM images of the Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-W-RGO}$ (c) samples after 100 cycles. Yellow-circle area displays the destroyed Fe_3O_4 microspheres where the aggregated primary nanoparticles are dispersed after repeated charging and discharging

表 S1 Fe₃O₄/RGO 复合材料的倍率和循环性能比较
Table S1 Comparison of rate capability and cycling performance of the Fe₃O₄/RGO composite materials

Mass fraction of RGO in the composite	Rate capability/(mAh·g ⁻¹) (at <i>x</i> mA·g ⁻¹)	Cycling performance Capacity retention/% (after <i>n</i> cycles) (at <i>x</i> mA·g ⁻¹)	Ref.
13.3%	1400 (30)	91% (100 cycles) (700)	[19]
	~850 (105)		
	~600 (1050)		
	520 (1750)		
35.4%	958.2 (50)	~58% (100 cycles) (50)	[20]
	888.6 (100)		
	568 (1000)		
	423.9 (2000)		
6.59%	1081 (100)	~90% (1000 cycles) (1000)	[25]
	1018 (200)		
	796 (500)		
	532 (1000)		
38.5%	1480 (100)	~67% (150 cycles) (1000)	[34]
	1270 (200)		
	1100 (500)		
	920 (1000)		
	760 (2000)		
11.7%	1246 (92.6)	64% (100 cycles) (92.6) (95% of the 2 nd discharge capacity after 100 cycles)	This work
	759 (185.2)		
	607 (463)		
	531 (926)		
	484 (1852)		