

3D α -Fe₂O₃/掺氮石墨烯/碳纳米管复合材料及其储锂性能

刘晓峰 米常焕* 张文庆

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 针对 α -Fe₂O₃ 负极在充放电过程中存在的体积膨胀及首次库伦效率低等主要问题, 本文采用简单的水热法制备出具有三维多孔结构的 α -Fe₂O₃/掺氮石墨烯(N-GNS)/碳纳米管(CNTs)复合材料。XRD, SEM, TEM 及 XPS 等测试结果表明碳纳米管成功插入到掺氮石墨烯片层间, 暴露 N-GNS 表面的晶格缺陷, 为 α -Fe₂O₃ 晶体生长提供了大量成核位点。粒径大小为 30~70 nm 的 α -Fe₂O₃ 颗粒均匀锚定于 N-GNS/CNTs 三维复合碳载体内进行高效储锂反应。电化学测试结果显示, 这种三维复合结构有效改善了 α -Fe₂O₃/GNS 负极的电化学性能。

关键词: 掺氮石墨烯; 锂离子电池; 碳纳米管; α -Fe₂O₃

中图分类号: TM912.9; TQ152

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0242-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.048

Preparation and Electrochemical Lithium Storage of 3D α -Fe₂O₃/Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotubes Nanocomposites

LIU Xiao-Feng MI Chang-Huan* ZHANG Wen-Qing

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To solve the main obstacles associated with the charge-discharge process of α -Fe₂O₃ anode, such as serious volume expansion and low initial coulombic efficiency, 3D porous α -Fe₂O₃/nitrogen-doped graphene(N-GNS)/carbon nanotubes (CNTs) nanocomposites were synthesized via a facile hydrothermal method. The nanocomposites were characterized by XRD, SEM, TEM and XPS measurements and the results indicated that CNTs were successfully inserted into the interlamination between N-GNS, providing more defects than pristine GNS for α -Fe₂O₃ nucleating and the lithium ion storage. α -Fe₂O₃ nanoparticles with an average size of 30~70 nm were uniformly anchored in 3D N-GNS/CNTs carbon matrix and reacted with lithium ion efficiently. The electrochemical test results showed that this 3D composite structure can significantly improve the electrochemical performance of α -Fe₂O₃/GNS anode.

Key words: nitrogen-doped graphene; lithiumion battery; carbon nanotubes; α -Fe₂O₃

0 引言

目前商品化的锂离子电池主要采用传统的石墨类碳材料作为负极, 然而其较低的理论比容量却严重限制了锂离子电池作为未来动力电池的应用前景, 随着电动汽车, 电网储能以及国防工业等领

域的快速发展, 开发高比能负极材料逐渐成为锂离子电池电极材料的研究热点^[1-3]。过渡金属氧化物因大多能提供 700 mAh·g⁻¹ 以上的可逆比容量, 一经报道便受到了极大的关注^[4-5]。其中, α -Fe₂O₃ 以高达 1 007 mAh·g⁻¹ 的理论比容量, 廉价易得, 环境友好等特点而备受青睐^[6-7], 然而, 其在循环过程中严重

收稿日期: 2013-08-05。收修改稿日期: 2013-09-26。

国家自然科学基金(No.21103090), 中央高校基本科研业务费专项资金(No.NS2012109)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mchmse@nuaa.edu.cn

的体积膨胀,首次库伦效率低及电压滞后效应却大大阻碍了它的商业化进程^[8]。石墨烯以其优异的电子导电性,超高的理论比表面积以及良好的结构稳定性而被认为是一种理想的过渡金属氧化物碳材料载体^[9-12]。将 α -Fe₂O₃ 均匀负载于石墨烯的片层之上,不仅能显著改善材料的导电性,改善电极极化现象,而且也可以在一定程度上缓冲其在循环过程中所产生的体积膨胀作用,抑制颗粒团聚,提高复合材料的循环稳定性,增强其电化学性能。最近有文献报道在石墨烯晶格中掺杂氮原子能够进一步改变石墨烯载体的物理及化学性质:一方面可以提高石墨烯的导电性;另一方面,氮原子的掺入将为石墨烯片层表面引入大量缺陷,这些缺陷不仅可以为 α -Fe₂O₃ 晶体生长提供大量的成核位点,控制其颗粒尺寸大小,而且也能为之后的电化学反应创造更多的储锂活性位点,进一步提高复合材料的储锂容量^[13-14]。然而,众所周知,目前将石墨烯及其衍生物用作电极材料的一个巨大挑战便是克服由于石墨烯片层之间强烈的 π - π 共轭作用而导致的严重团聚现象^[15]。否则,通过掺氮在石墨烯片层表面产生的大量缺陷将会因为团聚而变的失去意义。一种有效的解决方法便是利用同样具有优异物理化学性能的一维碳纳米管进行插层,采用物理分隔的方式来防止二维掺氮石墨烯片层团聚,最大限度发挥其出色的过渡金属氧化物碳载体功能^[16-17]。Shen L.F. 等人用溶液法将硝酸回流处理的碳纳米管插入到石墨烯的片层中,制备得到 TiO₂/GNS/CNTs 复合材料^[15],相比于未加入碳纳米管的 TiO₂/GNS 电极,其电化学性能得到明显提高。然而此方法中,碳纳米管虽然经过长时间的硝酸回流过程而被羧基功能化,提高了其在溶液中的分散性,但同时也将对其电子结构造成较大破坏,致使形成的石墨烯/碳纳米管 C-C 界面层中的电子结构无法相互匹配,降低了电化学反应中电子在两种碳材料之间的传递效率^[14]。最近有文献表明:由于氧化石墨烯(GO)同时拥有着未被氧化的苯环等疏水芳香烃基和经过氧化后所形成的羧基(边缘处),环氧基及羟基(基面)等亲水基团,因此可以被看作是一种“表面活性剂”,用来直接分散未经酸化的碳纳米管,经还原后制备性能优异的石墨烯/碳纳米管复合材料^[18-19]。

为此,本文利用氧化石墨烯为“表面活性剂”分散未经酸化处理的碳纳米管,然后以 FeSO₄·7H₂O, 尿素等为原料,一步水热法合成均匀,连续,三维多

孔结构的 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 复合材料(如示意图 1 所示)。将一维碳纳米管插入到二维 N-GNS 的片层之间,不仅可以增大掺氮石墨烯的片层间距,充分暴露其表面缺陷,锚定尺寸均一的 α -Fe₂O₃ 颗粒,而且碳纳米管凭借其优良的导电性也将在 α -Fe₂O₃ 颗粒以及石墨烯相邻片层之间构筑起快速的电子传输网络,进一步提高材料的整体导电性。因此,利用掺氮石墨烯与碳纳米管之间的协同作用,该三维结构复合材料在电化学储锂反应中表现出优异的电化学性能。

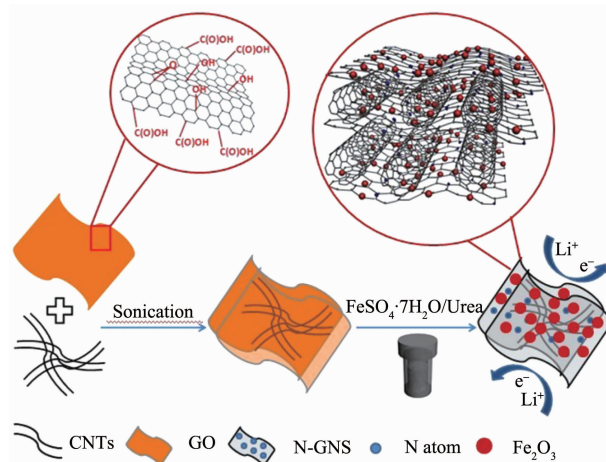


示意图 1 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 纳米复合材料的合成机理示意图

Scheme 1 Schematic illustration for the synthesis mechanism of α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs nanocomposites

1 实验部分

1.1 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 纳米复合材料的制备

以天然石墨粉(国药集团化学试剂有限公司,光谱纯)为原料,采用改进的 Hummers 法制备得到氧化石墨烯(GO)^[20]。称取 30 mg GO 溶于 40 mL 去离子水,超声 1 h,然后将得到的 GO 分散液与 5 mg 碳纳米管(深圳纳米港有限公司,长度 1~2 μ m,管径:40~60 nm,纯度大于 97%)混合,继续超声 1 h,称取 0.695 g FeSO₄·7H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)加入上述 GO-CNTs 分散液中,搅拌 30 min 后再向其中加入 0.6 g 尿素(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)待其完全溶解后将全部溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中,180 $^{\circ}$ C 反应 6 h,离心,洗涤,60 $^{\circ}$ C 真空干燥 12 h 后所得的产物即为 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs。作为对比, α -Fe₂O₃/N-GNS 与 α -Fe₂O₃/GNS 也在同样反应条件下,按相同比例制

得。前者在制备时未加入碳纳米管,后者未加入碳纳米管和尿素。

1.2 材料表征

XRD 测试采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,形貌表征采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司的 JEM-200CX 型透射电子显微镜。氮气吸脱附测试采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型比表面积测试仪,XPS 测试采用 PHI-550 型(美国)电子能谱仪,拉曼测试采用法国 JY 公司 JY HR800 型激光拉曼光谱仪。FTIR 测试采用 KBr 压片法,所用仪器型号为美国尼高力公司 NEXU670 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.3 电极片的制备及电化学性能测试

将活性材料,导电剂乙炔黑,粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 8:1:1 混合均匀,加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)进行溶解,然后将混合好的浆料均匀的涂覆在事先准备好的铜箔上,110 °C 真空干燥 10 h 后称重,以其为模拟电池正极,金属锂片为负极,聚丙烯膜(Celgard 2400)和 1 mol·L⁻¹ LiPF₆(EC:DMC 体积比为 1:1)分别为隔膜和电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池,室温下静置 10 h 后,在 LAND CT2001A 电池测试系统上对电池进行充放电及倍率性能测试,电压范围为 0.05~3 V,交流阻抗测试在 CHI 660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行,测试电位为 0.1 V vs Li⁺/Li,频率范围为 10⁵~10⁻² Hz,振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 结构及形貌分析

图 1(a) 是 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/GNS 3 种复合材料的 XRD 图。通过与 PDF 卡片(PDF No.03-0664)相比较可以看出,赤铁矿型 Fe₂O₃(α -Fe₂O₃)的主要峰值:24.13°、33.15°、35.61°、40.85°、49.48°、54.08°、62.45°、63.98°都在图中清晰显示。将 α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/GNS 样品的 XRD 曲线对比可知:尿素的加入并没有对 Fe₂O₃ 产物的晶型产生影响。对其形成机理进行分析,这可能是由于在该制备条件下反应前驱体浓度相对较低,高温水热过程中,Fe²⁺能逐渐被溶液及反应釜环境中的氧气氧化为 Fe³⁺,然后经过水解-脱水并最终形成 α -Fe₂O₃。这与 Lou^[21]及 Sun^[22]等的研究成果相符。同时,本实验 α -Fe₂O₃/N-GNS 及 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 样品在制备过程中加入的尿素能在高温下水解并释放出 OH⁻,这也将在一定程度上促进铁盐水解并最终形成赤铁矿型 Fe₂O₃。另外,在 3 种复合材料的 XRD 谱图中均未观察到明显的碳材料衍射峰,这与其在复合物中的高度无序化分布和水热还原产物石墨化程度相对较低有关^[23]。

为了考察水热条件下 GO 的还原及氮原子掺杂情况,首先分别对 GO, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 进行了 FTIR 测试,如图 1(b)所示。四者均在 3 400 cm⁻¹ 处存在羟基伸缩振动峰,表明材料中仍然含有少量的吸附水分子。除此之外,GO 主要于 1 746, 1 655, 1 429, 1 255 以及 1 067 cm⁻¹ 处存在较强的吸收峰,分别对应于 C=O

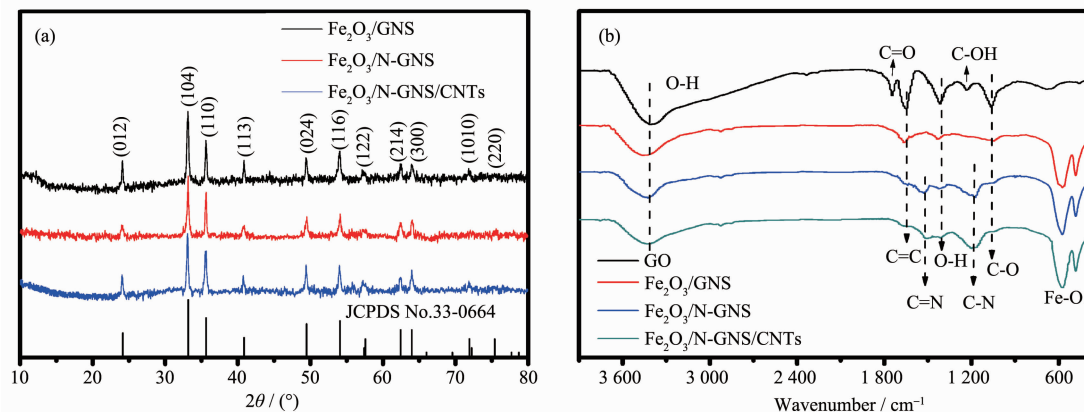


图 1 (a) 水热法制备的 α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 样品的 XRD 图;

(b) GO, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 样品的 FTIR 谱图

Fig.1 (a) XRD patterns of α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs nanocomposites; (b) FTIR spectra of GO, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs nanocomposites

键伸缩振动,未氧化 C=C 键的骨架振动,O-H 键的变形振动,C-OH 和 C-O 键的伸缩振动^[24]。通过 Fe₂O₃/GNS 与 GO 的谱图对比可知,经过水热反应后,C=O 键,C-OH 键及 C-O 键等大部分含氧官能团都被脱出,表明 GO 在高温水热条件下能够被一定程度还原。而 Fe₂O₃/GNS 在 576 及 486 cm⁻¹ 处出现的吸收峰则可以归属于 Fe-O 键的特征振动吸收峰。同时,相比于 Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 两者的红外吸收谱图在 1 585 和 1 187 cm⁻¹ 处出现了 2 个明显的吸收峰,通过与文献对比可知,其分别对应于 C=N 和 C-N 键的红外特征吸收峰。因此,该结果初步表明尿素的加入能够在水热还原 GO 的同时对其进行氮原子掺杂。为了进一步确定上述实验结论,又分别对 α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 3 种样品进行了 XPS 及 Raman 分析。图 2(a)为 XPS 全谱图,通过对比可知,经过水热反应,在 α -Fe₂O₃/N-GNS 及 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 样品谱图中同时检测

到了 N1s(~400.5 eV)峰,说明产物内成功掺入了氮元素,其含量分别为 5.19%和 5.24%(原子分数),对 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的 N1s(图 6(b))分峰拟合发现,N 原子以“pyridinic N”(398.7 eV)、“pyrrolic N”(400.2 eV)和“graphitic N”(401.7 eV) 3 种形式掺入到了石墨烯晶格内,其中以“pyrrolic N”的相对含量最高。理论研究表明:这种氮掺杂方式因能在石墨烯片层表面提供大量的空位及电子缺陷而对锂离子的嵌入是非常有利的^[25]。图 6(c)为 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的 C1s 的分峰拟合谱图,图中位于 284.6,285.7,286.8 和 289.1 eV 的峰可以分别归属于 C-C,C-N,C-O 和 C(O)O 键,这也进一步证实了氮原子对石墨烯片层实现了有效掺杂^[26]。图 6(d)为 GO, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 4 种样品的拉曼光谱图,图中 G 峰代表 C 原子 sp² 杂化的面内伸缩振动峰,D 峰代表 C 原子晶格的缺陷,4 种样品 D 峰与 G 峰的比值 (I_D/I_G) 分别为 0.97,1.20,1.46,1.16。从 GO 到 α -Fe₂O₃/N-GNS 逐渐增大,表明

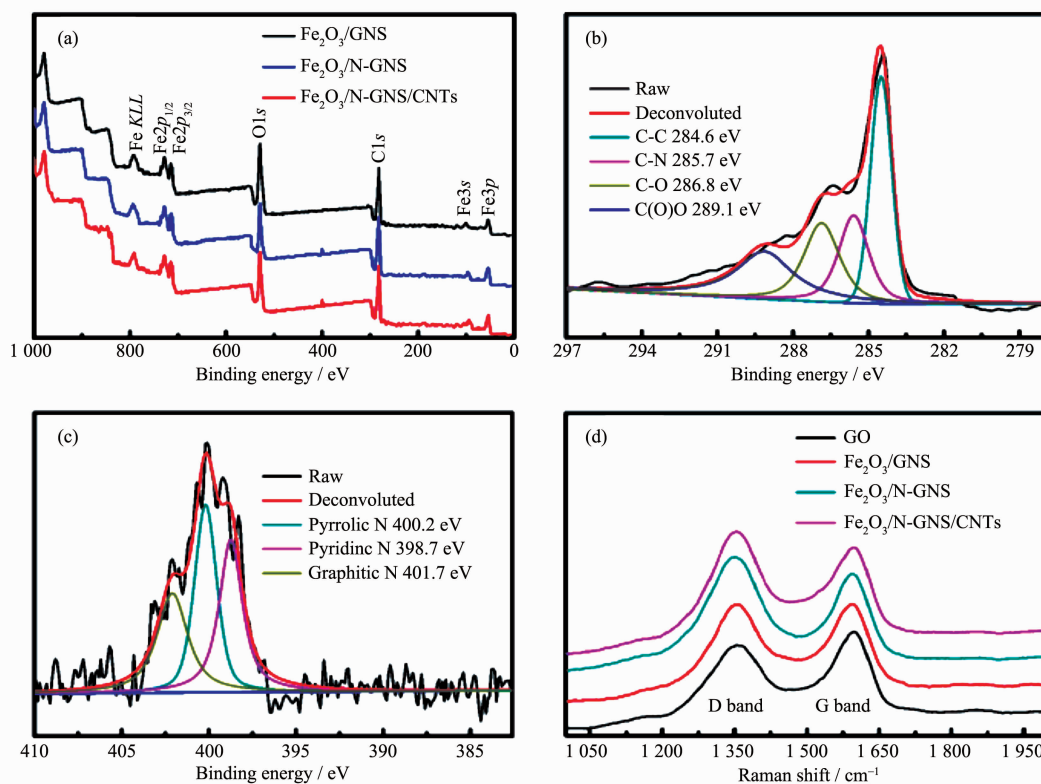


图 2 (a) α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的 XPS 谱图; (b) α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的高分辨 C1s XPS 谱图; (c) α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的高分辨 N1s XPS 谱图; (d) GO, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的拉曼光谱图

Fig.2 (a) XPS survey scan spectra of α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs; (b) High resolution XPS C1s spectra of α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs; (c) High resolution XPS N1s spectra of α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs; (d) Raman spectra of GO, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs

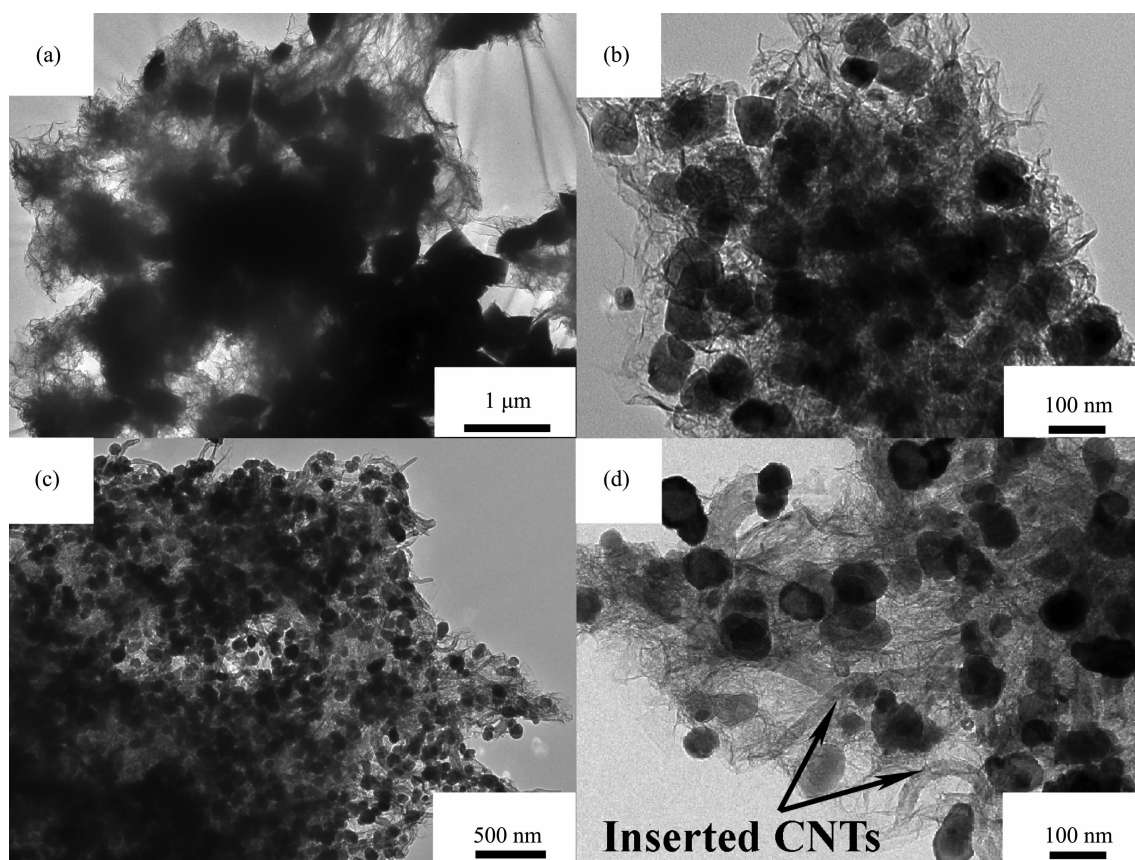


图 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ (a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ (b) 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ (c, d) 样品的 TEM 图

Fig.3 TEM images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ (a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ (b) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ (c, d)

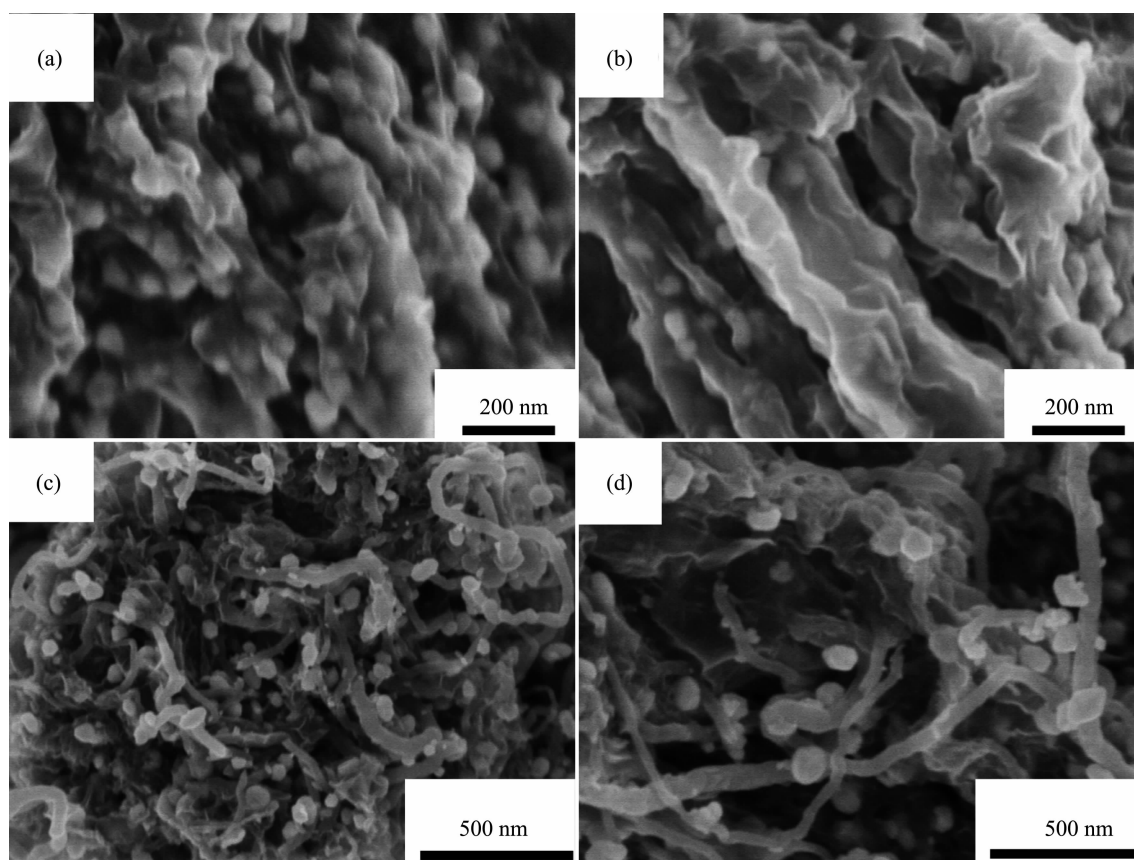
经过水热还原后 C 原子 sp^3 杂化峰大量消失, GO 得到还原, 并且氮元素的掺杂能在石墨烯片层表面制造大量的缺陷导致 D 峰进一步增强^[19]。但 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 相对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 而言, I_D/I_G 却有一定程度下降, 这与 N-GNS 片层中掺入了结构较为有序的碳纳米管有关^[17]。

图 3 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ (a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ (b) 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ (c~d) 复合材料的 TEM 图, 由图 (b) 可以看出, 负载于 N-GNS 上的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径大小约为 30~70 nm, 远小于负载于 GNS 上的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒, 约为 300~400 nm (图(a))。这与尿素的加入是密不可分的, 氮掺杂在 GNS 片层表面制造大量缺陷, 这些缺陷将为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成提供大量的成核位点, 限制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径大小, 使其更加均匀的分布于掺氮石墨烯片层上^[20]。图(c)与图(d)为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 在不同放大倍率下的透射电镜图。由图可以清楚的观察到直径为 40~60 nm 的碳纳米管均匀的插入到了掺氮石墨烯的片层内部, 在其层间构成一个完整的三维导电网络。

为了进一步探寻碳纳米管对掺氮石墨烯片层

的插层作用及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒在该三维多级结构中的分布情况, 分别对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 两种复合材料进行了 SEM 测试, 如图 4 所示。由图(a)和(b)可以看出, 未加入碳纳米管之前, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒虽然也能均匀的分布于掺氮石墨烯片层上, 但由于氮掺杂使石墨烯二维平面骨架中 C 六元环产生缺陷而扭曲^[27], N-GNS 片层边缘多出现褶皱与卷曲并相互重叠在一起, 团聚严重。这对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒在其内部的成核生长及电解液在充放电过程中的有效渗透是极为不利的。图(c)和(d)为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 复合材料的 SEM 图, 通过对比可以发现, 加入碳纳米管后, CNTs 均匀的分散并且成功插入到了 N-GNS 片层之中, 在其团聚体上形成了大量的孔洞和空隙, 有效抑制了掺氮石墨烯片层的重叠, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒渗入到 N-GNS 片层内部, 均匀分散于 N-GNS 与 CNTs 共同构建的三维笼状结构中, 不仅能有效抑制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒在循环过程中的体积膨胀, 而且也构建出快速的离子与电子传输通道, 提升电极的电化学性能。

最后, 我们对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/}$

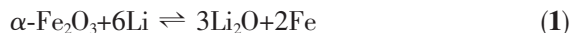
图 4 α -Fe₂O₃/N-GNS (a, b)和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs (c, d)样品的 SEM 图Fig.4 SEM images of α -Fe₂O₃/N-GNS (a, b) and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs samples (c, d)

CNTs 进行了低温氮气吸-脱附测试,如图 5 所示。由氮气吸附等温线可以看出,两条曲线形状均为 Langmuir IV 型曲线,经 BET 分析,碳纳米管的引入使得 α -Fe₂O₃/N-GNS 的比表面积及孔体积有了一定程度的提高,分别由 278.65 m²·g⁻¹ 和 0.188 cm³·g⁻¹ 提升至 318.8 m²·g⁻¹ 和 0.245 cm³·g⁻¹。进一步表明碳纳米管的插入能很有效的阻止柔性掺氮石墨烯片

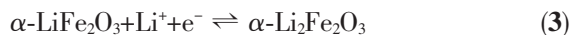
层的重叠。而且有文献显示, α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 这种相对较大的比表面积在进行大倍率充放电时能在一定程度上降低电极表面单元的电位密度,有利于提升其快速充放电能力^[15]。

2.2 电化学性能分析

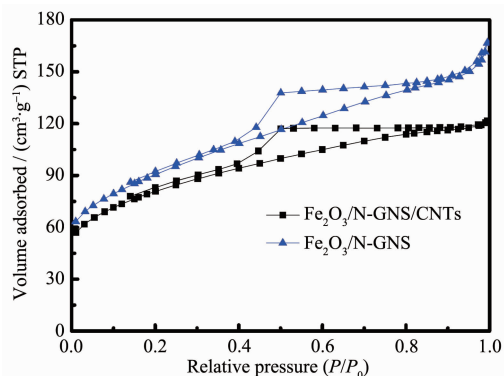
图 6 为 α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 3 种负极材料在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的首次充放电曲线,电压区间为 0.05~3 V。与传统的脱嵌锂型化合物反应机理不同,过渡金属氧化物 α -Fe₂O₃ 的通过相转化反应机制与锂离子发生多电子可逆氧化还原反应,其主要的反应机理如下^[10,28]:



其中实际反应过程中反应式(1)又可以被细分为三个连续的脱嵌锂,转化反应:



正如图 6 所示,3 种复合材料的首次放电电压平台类似,根据上述相反反应机制可以将其划分为 5 段:首先,锂离子嵌入 α -Fe₂O₃ 生成六方相 α -LiFe₂O₃

图 5 α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 样品的 N₂ 吸脱附等温线Fig.5 N₂ absorption-desorption isotherms of α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs nanocomposites

(1.7 V, 反应式 2), 随后六方相 $\alpha\text{-LiFe}_2\text{O}_3$ 开始与锂离子发生转化反应并逐渐生成立方相 $\alpha\text{-Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1.7~1.2 V, 1.2~0.85 V, 反应式 3), 而 0.8 V 附近的长放电平台则表明立方相 $\alpha\text{-Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 正与锂离子发生进一步转化并最终生成 Fe 与 Li_2O (反应 4), 最后在 0.7 V 以下的斜坡则属于界面电荷储锂范畴, 对应于金属颗粒与氧化锂界面的电荷分离过程^[28]。以总质量为容量计算依据, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下首次放电及充电比容量依次为 $588(907)\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $762(1\ 118)\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $897(1\ 223)\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其相应首次库伦效率分别为 64.8%, 68.1% 和 73.3%, 通过对比可知, 三维多孔结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 较其他二者不仅在首次放电比容量上有一定提升, 更重要的是, 其首次库伦效率相对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ 也得到了大幅度的提高, 优于最近一些文献的报道值^[10,22]。众所周知, 目前, 制约石墨烯基金属氧化物复合负极材料应用的一大难题便是其首次库伦效率过低, 原因主要分为 3 个方面: (1) 石墨烯表面 SEI 膜的形成致使部分锂离子被消耗; (2) 首次嵌锂后, 石墨烯微观结构发生变化, 严重的片层堆积导致锂离子嵌入石墨烯片层后无法有效脱出; (3) 石墨烯片层上残余的含氧官能团与锂离子发生反应, 致使其无法脱嵌。结合前面所述拉曼与 SEM 等测试结果分析可知 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 复合材料首次库伦效率的提高主要归因于对问题(2)与(3)的改善作用。一方面, 氮源尿素在该体系中不仅可以作为氮掺杂剂, 而且其高温下水解后产生 OH⁻使溶液呈弱碱性也能加强对 GO 的还原作用, 进一步脱去石墨烯片层上的残余含氧官能团^[29]。另一方面, 由于

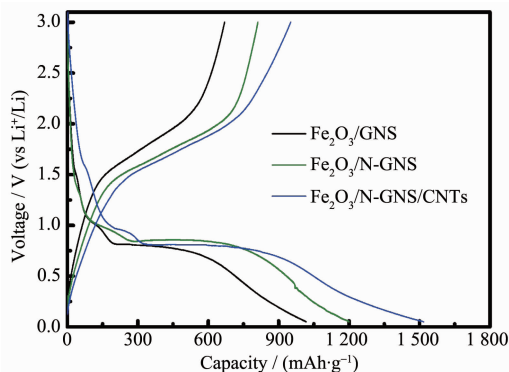


图 6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 的首次充放电曲线

Fig.6 Initial charge-discharge curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$

碳纳米管的插层, 增大了石墨烯片层的层间距, 有效阻止了石墨烯的片层堆叠, 创造了大量的锂离子传输通道, 减少了“死锂”现象的发生。

循环稳定性差也是目前困扰过渡金属氧化物负极材料应用的一个难点。为此, 分别对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下进行了循环性能测试, 如图 7 所示。在该电流密度下, 三者经过 50 圈充放电后的可逆循环容量分别为 505, 776 和 $890\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 圈可逆容量保持率 (C_{50}/C_2) 分别为 71.9%, 95.2% 和 97.34%。除了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ 外, 其他两种复合材料均表现出良好的循环性能, 其中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 拥有着最大的可逆循环容量。分析原因, 这主要得益于掺氮石墨烯与碳纳米管插层的协同作用; 理论研究表明^[30], 碳材料中掺杂吡啶 N 原子所造成的缺陷能有效减小锂离子渗入碳材料时的能量位垒, 方便锂离子进入碳材料并与活性物质反应, 提升复合材料可逆循环容量, 被形象的称为“储锂活性位点”。根据前面 XPS 分析结果, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 中 N 原子主要以吡啶 N 存在于石墨烯片层中, 由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 相对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ 的容量提升表明掺氮石墨烯在电化学反应中贡献了部分可逆容量。另外, 由于碳纳米管的插层致使掺氮石墨烯片层上的储锂活性位点利用率进相对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 得到提升, 进一步增大了复合材料的储锂容量。并且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 在循环过程中均未出现明显的衰减趋势, 表现出优异的循环稳定性。而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ 则在循环过程中出现明显的容量衰减, 这主要与其负载在石墨烯片层

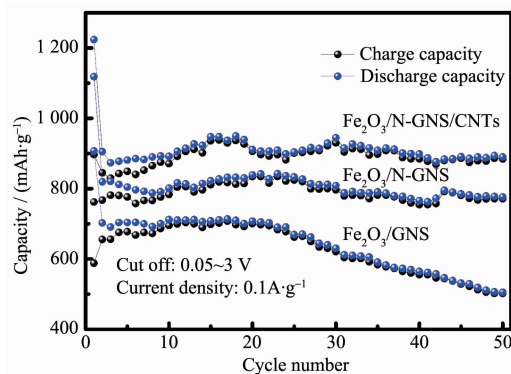


图 7 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 50 圈循环曲线图

Fig.7 Cycling curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ samples at a current density of $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ for 50 cycles

上的 α -Fe₂O₃ 颗粒粒径较大,无法有效缓冲循环过程中产生的体积形变应力,造成颗粒团聚,阻塞锂离子传输通道有关。

为了进一步考察复合材料的电化学性能,对其进行了倍率性能测试。图8为各复合负极在不同电流密度下的10圈循环性能曲线对比。 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 拥有着最高的首次放电比容量,并且随着电流密度的不断增加,这种优势也一直存在, α -Fe₂O₃/GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS 的可逆容量由 0.1 A·g⁻¹ 时的 702 mAh·g⁻¹ 和 819 mAh·g⁻¹ 分别下降 2 A·g⁻¹ 时的 300 mAh·g⁻¹ 和 410 mAh·g⁻¹,容量保持率仅为 42.7% 和 50%。而 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 在 0.1 A·g⁻¹ 时的可逆容量为 905 mAh·g⁻¹,到 2 A·g⁻¹ 时仍然能达到 546 mAh·g⁻¹,容量保持率为 60.3%,相比而言, α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 展现出更加优异的倍率性能。有文献报道,良好的电子导电性及均匀的活性物质分布能够有效提升电极的倍率性能^[15],因此,除了前面所提到的 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 以及 α -Fe₂O₃/N-GNS 两者相对于 α -Fe₂O₃/GNS 所具有的颗粒尺寸优势外,我们又利用四探针测试仪对3种样品进行了电导率测试。室温下, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的电子电导率分别为 8.53, 26.45 和 84.66 S·m⁻¹,测试结果表明,氮原子掺杂及碳纳米管插层均能在一定程度上提高水热还原石墨烯的电子导电率,这对 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 复合材料倍率性能的提升起到了关键的作用。

最后,我们对在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下循环 50 圈后的 α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-

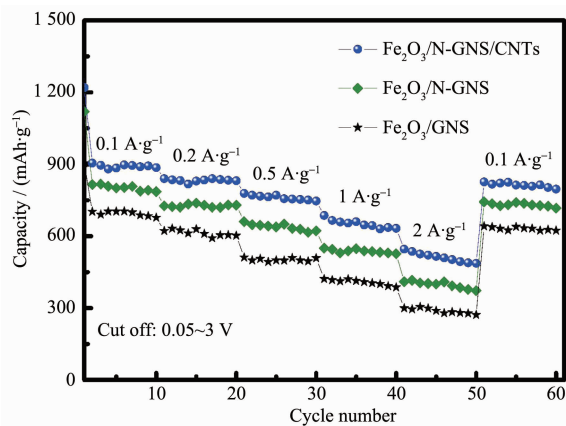


图8 α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 复合在不同电流密度下的循环性能图

Fig.8 Cycle performance of α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs nanocomposites at different current densities

GNS/CNTs 3 种复合电极进行了交流阻抗测试,如图9所示,此 EIS 图中 3 种电极的 Nyquist 图均由三部分组成:即高频区的一段圆弧,中频区的半圆弧和低频区的一条斜线,一般认为高频区的圆弧与锂离子通过 SEI 膜时的迁移有关,中频区的半圆及低频区的斜线则分别对应于电荷转移过程及锂离子的固态扩散过程。根据以上分析及实验结果,我们提出了针对 3 种复合材料共有的 EIS 等效电路,图9插入图中 R_s 代表欧姆电阻, R_{SEI} 和 R_{ct} 分别为 SEI 膜阻抗及电荷转移阻抗。SEI 膜电容,界面双电层电容及扩散阻抗分别用 C_{SEI} , C_{dl} 和 W_o 表示^[31],利用 Zview 软件对所得谱图进行拟合,并根据公式: $I_0 = RT/(mnFR_{ct})$ (R 为气体常数, T 为绝对温度, m 为活性物质质量, n 为电荷转移数量, R_{ct} 为电荷转移阻抗, F 为法拉第常数)计算出 3 种电极的电极交换密度,结果如表1所示:经过 50 圈循环后, α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 3 种复合电极的电流交换密度分别为 156.87, 174.65 和 368.93 mA·g⁻¹。而电极的交换电流密度主要与电极材料的结构,表面活性,锂离子在电极中扩散的难易程度等因素有关^[32],由 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 的电流交换密度值明显高于其他二者可知,除了它相对良好的电子导电性外,更重要的可能是由于碳纳米管插层 N-GNS 而构建的三维多孔结构,极大的方便了锂离子在电极材料中的脱嵌,改善了电极的动力学过程。

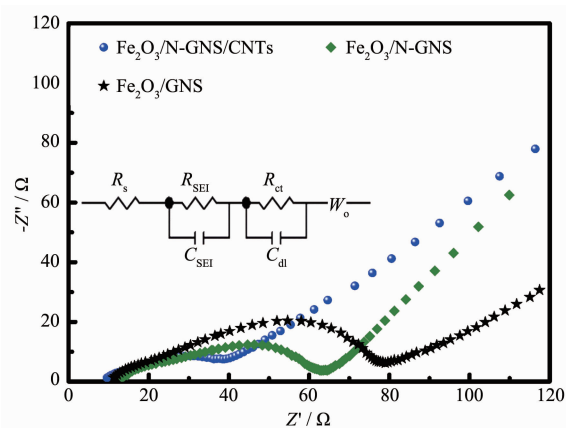


图9 α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS 和 α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs 电极的交流阻抗谱图

Fig.9 Electrochemical impedance spectra of α -Fe₂O₃/GNS, α -Fe₂O₃/N-GNS and α -Fe₂O₃/N-GNS/CNTs at a discharged potential of 0.1 V (vs Li⁺/Li) from 100 kHz to 10 mHz

表 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 电极的阻抗拟合数据及交换电流密度
Table 1 EIS fitting results and exchange current density values of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ electrodes

Sample	R_s / Ω	R_a / Ω	$I_0 / (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$	10.73	65.58	156.87
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS}$	13.2	58.34	174.65
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$	9.6	27.73	368.93

3 结 论

以氧化石墨烯为“表面活性剂”分散未经酸化处理的碳纳米管,再通过水热法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-GNS/CNTs}$ 纳米复合材料。结果表明:碳纳米管成功插入到掺氮石墨烯的二维片层中形成连续的导电网络并充分暴露 N-GNS 表面的晶格缺陷,为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体生长提供了大量成核位点。直径为 30~70 nm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均匀分布于 N-GNS/CNTs 碳载体中,形成的三维复合材料不仅构建出锂离子与电子的快速传输通道,而且有效缓冲了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在循环过程中的体积形变应力,展现出优异的电化学储锂性能。0.1 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 50 次循环后放电比容量能维持在 890 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,即使在 2 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下,容量仍高达 546 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,是一种有潜力的大容量锂离子电池负极材料。

参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**,**451**:652-657
- [2] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,**47**(16):2930-2946
- [3] WANG Chong(王崇), WANG Dian-Long(王殿龙), WANG Qiu-Ming(王秋明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(5):757-762
- [4] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S. *Nature*, **2000**,**407**:496-499
- [5] Morcrette M, Rozier P, Dupont L, et al. *Nat. Mater.*, **2003**,**2**:755-761
- [6] ZHAO Tie-Peng(赵铁鹏), GAO De-Shu(高德淑), LEI Gang-Tie(雷钢铁), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2009**,**67**(17):1957-1961
- [7] ZHANG Ying(张颖), GAO Xue-Ping(高学平), HU Heng(胡恒), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**(9):1013-1017
- [8] Li H, Wang Z X, Huang X J, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:4593-4607
- [9] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**:183-191
- [10] Zhu X J, Zhu Y W, Ruoff R S, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(4):3333-3338
- [11] XU Ke(徐科), SHEN Lai-Fa(申来法), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**(1):105-110
- [12] NIU Yu-Lian(牛玉莲), JIN Xin(金鑫), LI Zai-Jun(李在均), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(9):1878-1884
- [13] Cho Y J, Kim H S, Kang H S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(19):9451-9457
- [14] Wu Z S, Ren W C, Xu L, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(7):5463-5471
- [15] Shen L F, Zhang X G, Li H S, et al. *J. Phys. Chem. L.*, **2011**,**2**:3096-3101
- [16] Beidaghi M, Wang C L. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**(21):4501-4510
- [17] Bo Y, Wang L L, Yao L, et al. *ChemComm.*, **2013**,**49**:5016-5018
- [18] Bo Y, Li N, Zhu H Y, et al. *ChemSusChem.*, **2013**,**6**(3):474-480
- [19] Tang V C, Huang H J, Tevis I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(24):4940-4947
- [20] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(6):1339
- [21] Wang B, Chen J S, Lou X W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:17146-17148
- [22] Du M, Xu C H, Sun J, et al. *Electrochimica Acta*, **2012**,**80**:302-307
- [23] Wang D W, Li Y Q, Wang Q H, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2012**,**16**:2095-2102
- [24] Guo H L, Wang X F, Xia X H, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(9):2653-2659
- [25] Xu C H, Sun J, Gao L. *Nanoscale*, **2012**,**4**:5425-5430
- [26] SU Peng(苏鹏), GUO Hui-Lin(郭慧林), PENG San(彭三), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**:1-9
- [27] LI Jing(李静), WANG Xian-Bao(王贤保), YANG Jia(杨佳), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**,**4**(34):800-805
- [28] Maier J. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**(11):805-815
- [29] Concha B N, Eugenio C, Carlos M G, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**:3977-3982
- [30] Li Y F, Zhou Z, Wang L B. *J. Chem. Phys.*, **2008**,**129**(10):104703
- [31] WU Chao(吴超), ZHUANG Quan-Chao(庄全超), XU Shou-Dong(徐守东), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**,**1**(70):51-57
- [32] ZHANG Wan-Hong(张万红), YUE Min(岳敏). *Chin. J. Power Sources.*(电源技术), **2010**,**3**(343):223-225