

2013-12-28

Controllable Synthesis of Dispersed Spherical Fe₃O₄ Nanoparticles as Lithium-Inserted Materials

Hong-li ZOU

Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; zoughli@163.com

Wei-shan LI

Recommended Citation

Hong-li ZOU, Wei-shan LI. Controllable Synthesis of Dispersed Spherical Fe₃O₄ Nanoparticles as Lithium-Inserted Materials[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(6): 590-594.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130360

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss6/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130360

文章编号:1006-3471(2013)06-0590-05

单分散球形纳米 Fe_3O_4 的可控合成和 嵌锂性质研究

邹红丽*, 李伟善

(华南师范大学 电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 利用水热法合成出单分散的球形纳米 Fe_3O_4 , 探讨含十二烷基三甲基溴化铵表面活性剂合成样品形貌和尺寸. 测试表明 Fe_3O_4 纳米球呈现出优越的倍率性能和循环性能.

关键词: Fe_3O_4 ; 锂离子电池; 负极材料; 纳米粒子; 水热法

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

过渡金属氧化物 Fe_3O_4 具有尖晶石型结构, 其光、电、磁、热等物理特性已在众多领域广泛应用. Fe_3O_4 资源丰富、无毒无污染、电导率高, 在锂离子电池的电极材料方面有良好的应用前景^[1-4].

单分散 Fe_3O_4 纳米粒子的合成一般以液相法为主. Iida 等以硫酸亚铁、硫酸铁、氯化亚铁和氯化铁为铁源, 以 1,6 二胺己烷为碱性剂, 通过控制反应浓度, 制备尺寸分布从 9 ~ 37 nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒^[5]. Wang 等报道了空气氧化氢氧化亚铁制备 Fe_3O_4 纳米颗粒^[6]. 然而上述合成步骤繁琐, 反应时间长, 且不易调控. 本文用水热法合成了单分散 Fe_3O_4 纳米粒子, 探索其形成机理, 研究纳米电极材料的电化学性能.

1 实 验

1.1 单分散 Fe_3O_4 纳米粒子的合成

将 2 mmol FeCl_3 溶于 20 mL 蒸馏水, 磁力搅拌即得黄色溶液. 另将 4 mmol 柠檬酸和一定量的十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) (0 g、0.1 g、0.5 g、1 g) 溶于 40 mL 蒸馏水, 磁力搅拌 5 min. 上述两种溶液混合后, 又加蒸馏水至溶液体积为 80 mL, 持续搅拌 10 min. 将该溶液倒入 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜, 封釜, 将反应釜置入烘箱, 200 °C 加热 20 h, 反应完毕自然冷却至室温. 开釜, 抽滤, 用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤即可. 将黑色样品标示为 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 , 又置于真空干燥箱, 60 °C 下干燥 10 h.

1.2 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance, 德国) 分析样品物相, 靶源铜靶. 使用 Nicolet360 型傅立叶变换红外光谱仪测定样品结构. 采用热场发射电子显微镜 (FE-SEM, ZEISS Ultra 55 型, 德国) 观察样品的形貌.

1.3 电化学性能测试

S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 工作电极与金属锂片对参比电极、1.0 mol·L⁻¹ LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)混合溶液(1:1, by mass)电解液组成扣式电池 (CR2025). LandCT2001A 测试系统恒流测试充放电曲线, 电压范围 0 ~ 3 V. Autolab PGSTAT-30(Eco Echemine BV, 荷兰)测试电化学交流阻抗 (EIS), 频率范围 10⁵ ~ 10⁻¹ Hz, 振幅 0.01 V.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 给出 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 样品的 XRD 谱图. 各样品衍射峰均与标准谱图(JCPDS 卡编号 65-3107)的 Fe_3O_4 衍射峰位置一一对应, 样品的晶体结构完整, 属于反尖晶石面心立方结构. 从谱图可以看出, 样品衍射峰的半峰宽随 DTAB 量的增加而加宽, 这暗示着样品晶体的晶粒趋于变小. 据 Scherrer 公式计算, 样品 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 的晶粒大小分别为 12.3 nm、10.1 nm、8.6 nm 和 8.0 nm.

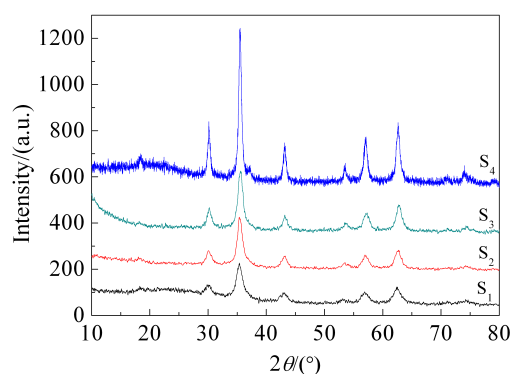
图 1 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the as-synthesized samples S_1 , S_2 , S_3 and S_4

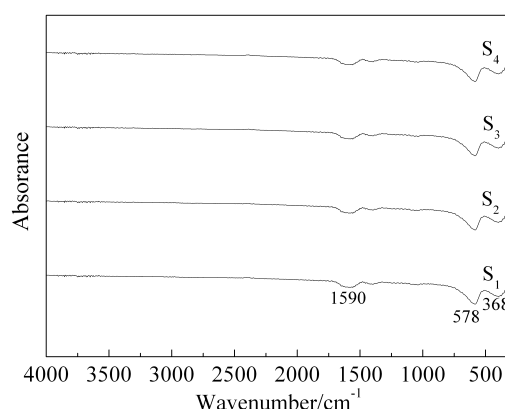
图 2 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 样品的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the as-synthesized samples S_1 , S_2 , S_3 and S_4

2.2 红外分析

图 2 是样品的红外光谱图. 如谱图所示, 578 cm^{-1} 和 368 cm^{-1} 处的两个峰归属于 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 对应于 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的振动峰^[7]. 1590 cm^{-1} 处对应于 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动峰. 这可能是由吸附在样品的水或氢氧基团形成的. 样品均未见羰基基团的特征峰, 表明该反应完全或洗涤过程已全部去除多

余的原料.

2.3 物相分析

图 3 是 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 样品的 SEM 照片. 样品 S_1 是未加入 DTAB 合成的球形颗粒, 直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$, 表面粗糙, 另外还可以看到一些形状不规则的小颗粒. 加入 0.1 g DTAB 后, 似球形的颗粒团聚于

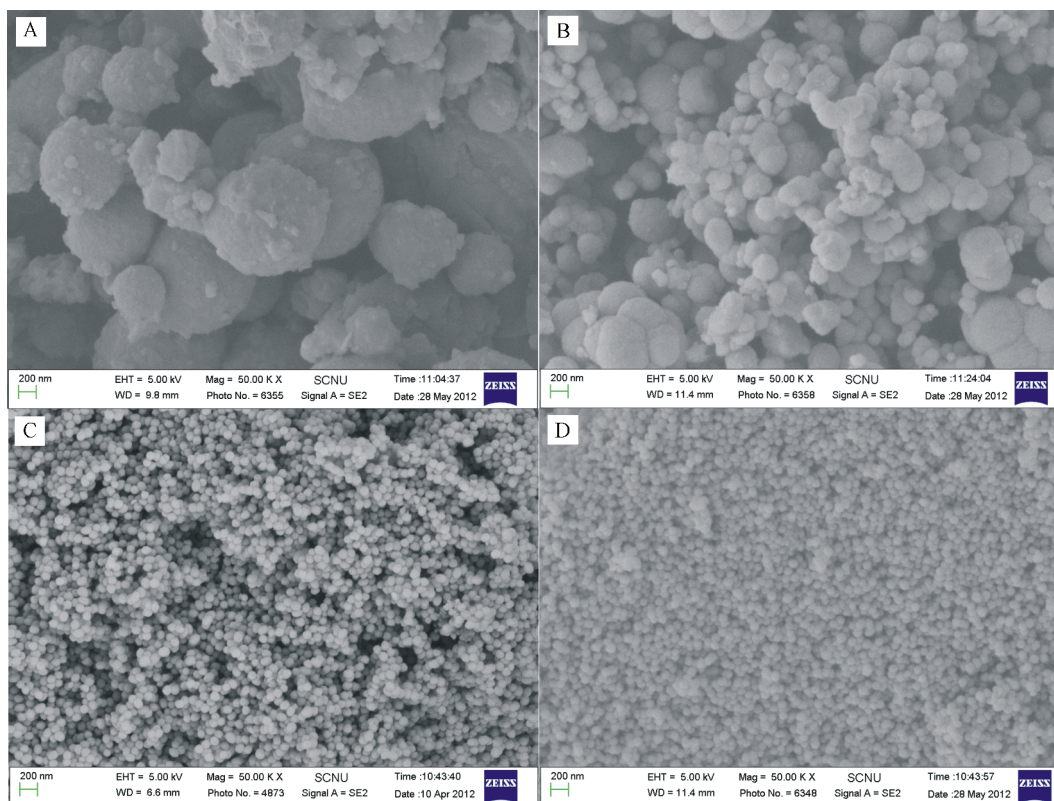
图 3 S_1 (A)、 S_2 (B)、 S_3 (C)和 S_4 (D)样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the as-synthesized samples S_1 (A), S_2 (B), S_3 (C) and S_4 (D)

一起, 单个粒子的大小明显小于样品 S_1 . 当 DTAB 量增至 1 g, 可得到形状规则、均一的单分散纳米球形粒子, 直径约 30 ~ 50 nm. 当 DTAB 增至 1.5 g, 其颗粒仍为单分散的纳米球形 (直径 30 ~ 50 nm). 可见, 添加 DTAB 可控制 Fe_3O_4 的形貌和尺寸. Fe_3O_4 纳米材料在制备过程中, 其表面能、表面电荷等表面效应影响着纳米粒子稳定性, 使其趋于团聚. 为获得分散性良好的纳米粒子, 在反应体系中加入表面活性剂, 使其吸附在固体表面, 降低纳米粒子的表面能, 同时增加空间位阻, 消除静电^[8-9]. 若将带有长烷基链的阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)添加于反应溶液, 表面活性剂的疏水长尾能够在纳米粒子表面形成较大的空间位阻, 防止纳米颗粒再团聚, 由此改善粒子在形成过程中的分散性, 调整颗粒尺寸及晶体的生长.

2.4 电化学性能测试

图 4A、B 是 S_1 和 S_3 电极在不同倍率下的充放电曲线. S_1 微米球电极 1C、2C 和 5C 下的首周期放电容量分别为 478.4 $mAh \cdot g^{-1}$, 405.6 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 298.3 $mAh \cdot g^{-1}$, 充电容量分别为 396.4 $mAh \cdot g^{-1}$ 、

350.8 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 315.9 $mAh \cdot g^{-1}$. S_3 纳米球相同倍率放电容量分别为 1080.5 $mAh \cdot g^{-1}$ 、991.2 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 861.8 $mAh \cdot g^{-1}$, 充电容量分别为 1036.1 $mAh \cdot g^{-1}$ 、962.4 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 825.3 $mAh \cdot g^{-1}$. S_1 微米球电极高倍率充放电容量明显要小于 S_3 纳米球电极, 其容量衰减严重.

图 5 示出 S_3 电极 0.1C 不同周期循环的充放电曲线. 可以看到, S_3 电极首周期循环充放电容量分别为 1430 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 1656 $mAh \cdot g^{-1}$. 50 周期循环充放电容量分别为 1308 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 1326 $mAh \cdot g^{-1}$, 保持率为 91.4% 和 80.7%. S_1 电极充放电容量分别为 447.9 $mAh \cdot g^{-1}$ 和 519.5 $mAh \cdot g^{-1}$, 保持率分别为 41.3% 和 47.9%.

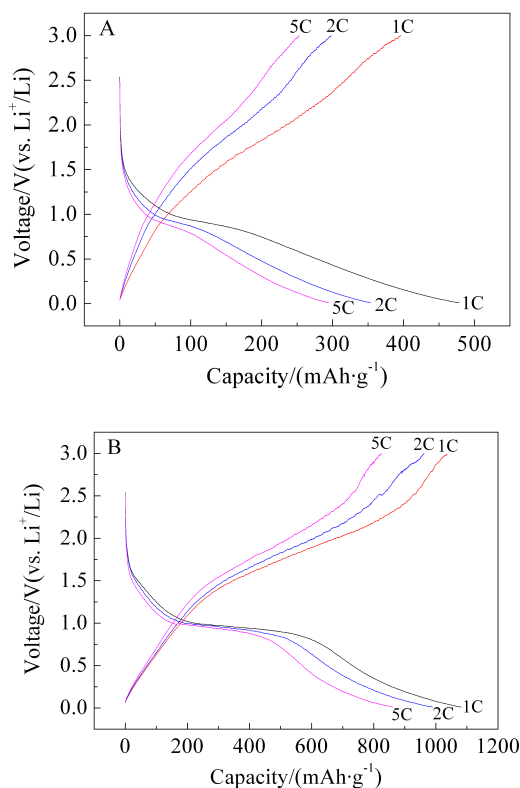


图 4 S_1 (A)、 S_3 (B) 电极不同倍率的充放电曲线

Fig. 4 The discharge profiles of S_1 (A) and S_3 (B) electrodes at various C-rate

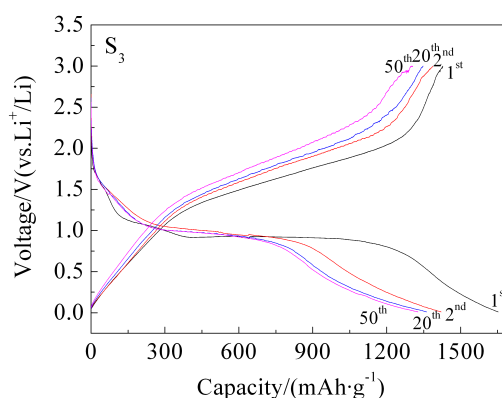


图 5 S_3 电极在 0.1C 不同周期循环的充放电曲线

Fig. 5 The first, 2nd, 20th and 50th charge-discharge profiles of S_3 electrode at 0.1C

图 6 是 S_1 和 S_3 电极 1C 20 周期的放电容量曲线. 从图 6 中看出, S_3 纳米球电极放电容量 991 $mAh \cdot g^{-1}$, 保持率 91.3%, 而 S_1 微米球电极放电容量

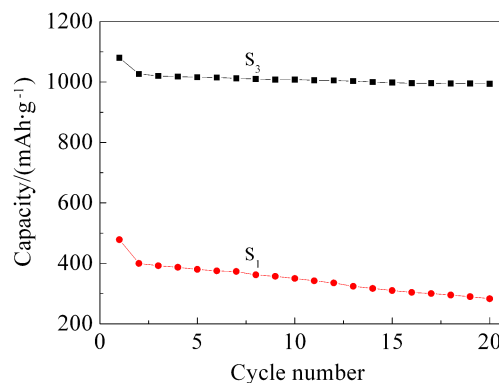


图 6 S_1 、 S_3 电极 1C 20 周期循环的放电容量曲线

Fig. 6 Cycling performance of S_1 and S_3 electrodes at 1C

$280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率 58.6%.

图 7 给出 S_1 、 S_3 电极 0.1C 10 周期循环的交流阻抗谱图. 从谱图看出, 每条交流阻抗谱线均由一个压缩半圆和一条斜线组成. 半圆的高频区对应着离子在电解液的迁移电阻, 半圆的中高频区对应着电解质和活性材料之间的电荷迁移阻抗, 低频区的斜线为 Warburg 阻抗, 即锂离子扩散特性. 阻抗谱图在实轴上的高频截距代表着整个测量体系的欧姆电阻, 取决于工作电极和电解液的电阻^[10]. 与 S_1 微米电极相比, S_3 纳米电极的阻抗谱图高频区半圆直径最小, 其阻抗值为 22Ω , 表明该电极电荷传递电阻极低^[11-12].

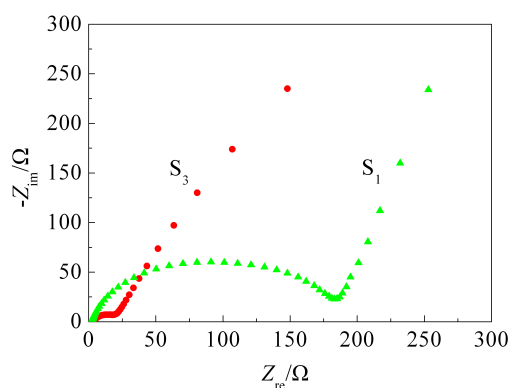


图 7 S_1 、 S_3 电极 0.1C 10 周期循环的交流阻抗谱图

Fig. 7 Nyquist plots of S_1 and S_3 electrodes after 10 cycles at 0.1C

3 结 论

利用水热法, 以十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 表面活性剂合成单分散的纳米粒子 Fe_3O_4 . DTAB 影响着合成样品的形貌和尺寸. S_3 纳米电极 5C 放电容量 $861.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电容量 $825.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 该纳米电极提高了自身的结构稳定性和电荷交换速率.

参考文献(References):

[1] Cai J J (蔡俊杰), Yao S (姚姝), Li Z S (李泽胜), et al. Electrochemical performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composites as nega-

tive material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(1): 89-92.

- [2] Zhang W M, Wu X L, Hu J S, et al. Carbon coated Fe_3O_4 nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Material, 2008, 18(24): 3941-3946.
- [3] Lim H S, Jung B Y, Sun Y K, et al. Hollow Fe_3O_4 microspheres as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2012, 75: 123-130.
- [4] Hao Q Y, Lei D N, Yin X M, et al. 3-D mesoporous nano/micro-structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ as a superior anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(11/12): 2563-2569.
- [5] Iida H, Takayanagi K, Nakanishi T, et al. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2007, 314(1): 274-280.
- [6] Wang J, Deng T, Dai Y. Study on the processes and mechanism of the formation of Fe_3O_4 at low temperature [J]. Journal of Alloy Compound, 2005, 390(1/2): 127-132.
- [7] Su D W, Horvat J, Munroe P, et al. Polyhedral magnetite nanocrystals with multiple facets: Facile synthesis, structural modelling, magnetic properties and application for high capacity lithium storage [J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(2): 488-497.
- [8] Gao G, Wu H X, Zhang Y X, et al. Synthesis of ultrasasmal nucleotide-functionalized superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles [J]. CrystEngComm, 2011, 13(15): 4810-4813.
- [9] Chen L Q, Yang X F, Chen J, et al. Continuous shape- and spectroscopy-tuning of hematite nanocrystals[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(18): 8411-8420.
- [10] Liu H, Wang G X, Wang J Z, et al. Magnetite/carbon core-shell nanorods as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communiation, 2008, 10(12): 1879-1882.
- [11] Wang S Q, Zhang J Y, Chen C H. Fe_3O_4 submicron spheroids as anode materials for lithium-ion batteries with stable and high electrochemical performance[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(16): 5379-5381.
- [12] Jin S L, Deng H G, Liu X J, et al. Facile synthesis of hierarchically structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$ micro-flowers and their application to lithium-ion battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(8): 3887-3893.

Controllable Synthesis of Dispersed Spherical Fe_3O_4 Nanoparticles as Lithium-Inserted Materials

ZOU Hong-li*, LI Wei-shan

(Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Dispersed spherical Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by a hydrothermal method. The influences of odecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) concentration on the morphology and particle size of the as-prepared Fe_3O_4 were studied. Electrochemical performance of the as-prepared sample as anode materials of lithium ion battery was investigated. It is found that the as-prepared sample exhibits superior rate performance and cycle performance. The nano-sized materials provide structural stability and favor the transfer of lithium ions.

Key words: Fe_3O_4 ; lithium ion battery; anode; nanoparticles; hydrothermal