

2015-02-28

Nanosized Fe₂O₃ on Three Dimensional Hierarchical Porous Graphene-Like Matrices as High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries

Qin-wei ZHANG

Yun-yong LI

Pei-kang SHEN

State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; stsspk@mail.sysu.edu.cn

Recommended Citation

Qin-wei ZHANG, Yun-yong LI, Pei-kang SHEN. Nanosized Fe₂O₃ on Three Dimensional Hierarchical Porous Graphene-Like Matrices as High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(1): 66-71.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140913

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss1/10>

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.140913

Artical ID:1006-3471(2015)01-0066-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(1): 66-71

Http://electrochem.xmu.edu.cn

三维多级孔类石墨烯载三氧化二铁 锂离子电池负极材料

张勤伟, 李运勇, 沈培康*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用简单的水解、热处理方法合成三氧化二铁(Fe_2O_3)负载在三维多级孔类石墨烯(3D HPG)上的复合材料. 3D HPG 有效的导电网络有利于负载纳米 Fe_2O_3 , 使其呈均匀分散状态, 并有效增强纳米复合物的导电率, 提高 Fe_2O_3 利用率, 抑制纳米 Fe_2O_3 的团聚, 从而制得稳定、高性能的锂离子电池负极材料. Fe_2O_3 -3D HPG 电极在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下首次放电容量达 $1745 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 周期放电容量保持于 $1095 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词: Fe_2O_3 ; 负极材料; 锂离子电池; 三维多级孔类石墨烯材料; 电化学

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

未来的高端通讯、便携设备和电动汽车对高功率密度、高能量密度和良好循环稳定性的锂离子电池(LIBs)有很大的需求^[1-2]. 商用的锂离子电池负极材料石墨的理论容量只有 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3], 不能满足新一代锂离子电池的需要, 急需开发新型的电极材料^[4-5]. 各种过渡金属氧化物, 如 Fe_2O_3 ^[6-7]、 Fe_3O_4 ^[8-9]、 MnO_2 ^[10-11]、 Co_3O_4 ^[12-13]和 TiO_2 ^[14-15]等, 具有理论容量高、资源丰富等优势, 在锂离子电池负极材料方面, 已有广泛深入的研究^[16-17]. 其中, Fe_2O_3 理论容量高($1007 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、成本低已备受关注^[2, 16]. 但 Fe_2O_3 自身导电性差、体积膨胀大, 充放电过程中容量衰减快, 在实际应用中受到限制^[18].

为克服以上问题, 人们研究了 Fe_2O_3 的各种微观结构如纳米管^[19]、空心结构^[6]、纳米片^[20]、纳米线^[21]等, 以及 Fe_2O_3 的各种复合物如碳 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ ^[18]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 的核壳结构^[22-23]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ ^[2, 7]等. Sun 等^[18]报道的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 电极, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电倍率下, 80 周期循环 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 的容量仍保持在 $619 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Brandt 等^[22]制备的碳包覆 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 在 $0.13 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电倍率下, 50 循环周期稳定容量为 $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其容量保持率达 99%. Zhao 等^[7]制备了纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ 复合物, 0.1C (约 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 首周期放电容量高达 $1734.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 周期循环容

量保持于 $602.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

三维多级孔类石墨烯(3D HPG)作为一种有效的导电网络状材料, 已被应用于超级电容器中. 在水系中放电电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其比容量高达 $305 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 当放电电流密度为 $100 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其比容量仍达到 $228 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率约 75%^[24]. 3D HPG 的高比容量、高倍率、高稳定性等特点主要归因于 3D HPG 兼具高导电率、高比表面积和分层次多级孔结构. 作者课题组首次将纳米 Fe_2O_3 均匀负载于 3D HPG 上, 提高了 Fe_2O_3 作为锂电池负极材料的比容量和稳定性.

1 实验

1.1 材料的制备

三维多级孔类石墨烯(3D HPG): 将 10 g 经预处理的大孔弱酸性丙烯酸阳离子交换树脂加入 100 mL 乙酸镍($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)水溶液中, 磁力搅拌 6 h, 用去离子水清洗离子交换树脂, 过滤、烘干. 将 10 g 已交换镍离子的树脂加入 400 mL KOH(40 g)乙醇溶液, 80°C 搅拌至浆糊状, 室温静置 6 h, 70°C 真空烘干、粉碎. 将粉碎产物置于管式炉中, $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 氮气流量保护, 以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率从室温升至 850°C , 并保温 2 h. 上述产物用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸处理, 去离子水清洗至滤液呈中性, 过滤产

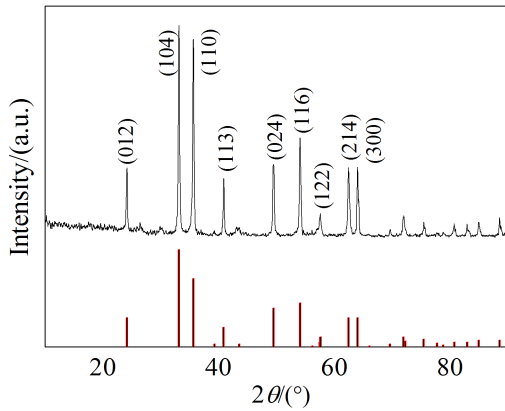


图 1 Fe_2O_3 -3D HPG 的 XRD 衍射谱图(为便于比较图中给出了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准谱)

Fig. 1 XRD pattern of Fe_2O_3 -3D HPG (the standard line of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is given for comparison)

物 80°C 下烘干 12 h.

Fe_2O_3 -3D HPG: 将 200 mg 3D HPG 分散于 100 mL 去离子水中, 超声 30 min. 另将 10 g 尿素溶解于 50 mL 水中, 缓慢加入 3D HPG 溶液中, 超声 10 min; 1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 mL 水, 也缓慢加

入 3D HPG 溶液, 超声 30 min. 将该混合液于 90°C 下搅拌 2 h, 过滤, 去离子水反复清洗, 并于 80°C 干燥 12 h, 最后在管式炉氮气气氛中 250°C 保温 2 h.

1.2 形貌和结构分析

使用 D-MAX 2200 VPC X 射线衍射仪 (日本 RIGAKU) 测试样品 XRD 图谱, $\text{Cu } K_\alpha$ 靶, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 扫速为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 使用 JEM-6700F 冷场发射扫描电镜 (SEM, 日本电子) 和 JEM-2010HR 200 kV 高分辨透射电镜 (TEM, 日本电子) 观察样品形貌; 使用 ESCALab250 型 X-射线光电子能谱仪进行样品元素分析; 使用 NETZSCHSTA 409 PC 型热重分析仪 (TGA) 空气气氛测定三氧化二铁的含量.

1.3 电化学性能测试

按质量比 9:1 将活性材料、粘结剂 PVDF (电池级) 分散于 NMP 中调成浆料, 均匀地涂在铜箔上, 120°C 真空干燥 10 h 得工作电极. 金属锂片为对电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1) 为电解液, Celgard2300 作隔膜, 在氩气气氛的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池. 使用

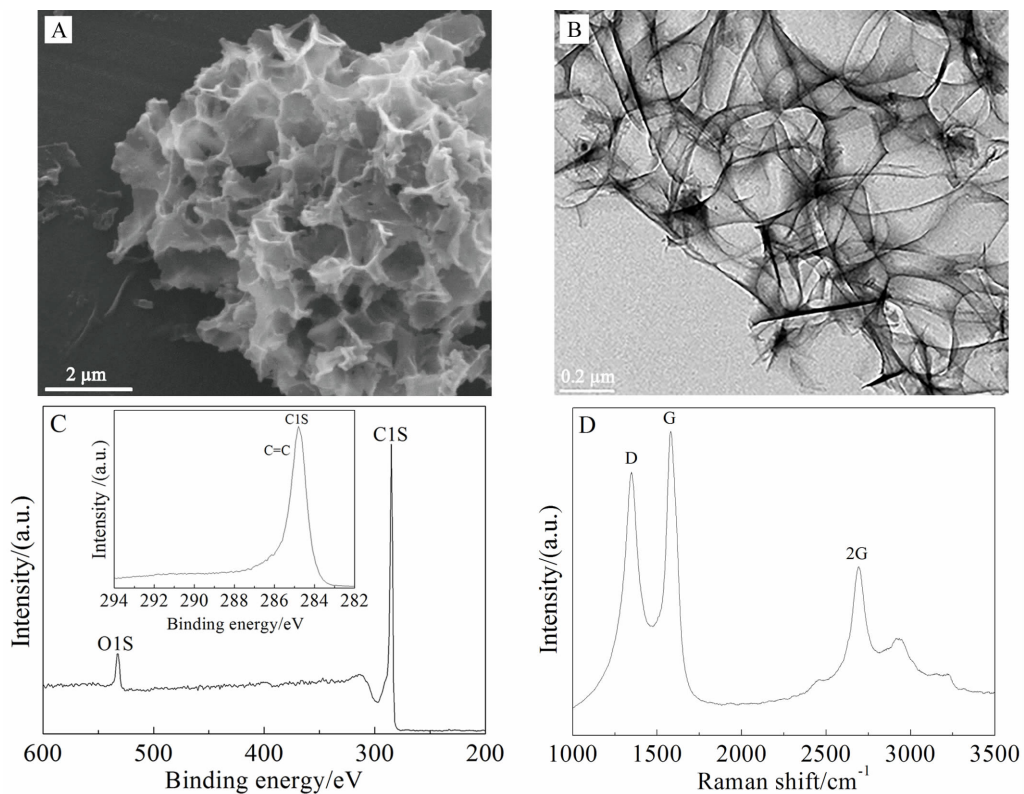


图 2 Fe_2O_3 -3D HPG 的 SEM 照片(A)、TEM 照片(B)、XPS(插图 C1s)谱图(C)和拉曼光谱图(D)

Fig. 2 SEM image (A) and TEM image (B), XPS (inset C1s) spectra (C) and Raman spectrum (D) of the Fe_2O_3 -3D HPG

Bio-logic VMP3 电化学工作站 (France) 测试两电极体系循环伏安曲线, 新威尔二次电池充放电测试仪 (深圳) 测试电池充放电曲线。

2 结果与讨论

图 1 是 Fe_2O_3 -3D HPG 和标准的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ XRD 谱图。由图知, Fe_2O_3 -3D HPG 的特征峰均与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准谱 (JCPDS NO. 33-0664) 的特征峰一致, 说明负载于 3D HPG 的物质主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。谱图中石墨的特征峰 (26.2°) 不是很明显, 可能是由于纳米 Fe_2O_3 颗粒的特征峰太强^[2], 大部分 3D HPG 被纳米

Fe_2O_3 颗粒分离^[25]。

图 2 是 3D HPG 的 SEM 和 TEM 照片。从 SEM 照片 (A) 可知, 3D HPG 呈现独特相通的大孔网络状, 其 TEM 照片 (B) 进一步证实呈连通多孔网络状。从 XPS 图谱 (C) 可知, 3D HPG 具有较高的 C/O 含量比, 其中 284.6 eV 和 286 ~ 290 eV 间所在的峰分别为 C=C 峰和 C—O 峰。从 3D HPG 的拉曼光谱图 (D) 可知, 3D HPG 具有商业石墨烯相同位置的 D 峰 (1350 cm^{-1})、G 峰 (1580 cm^{-1}) 和 2D 峰 (2700 cm^{-1})^[24] 特征峰, 说明 3D HPG 具有类

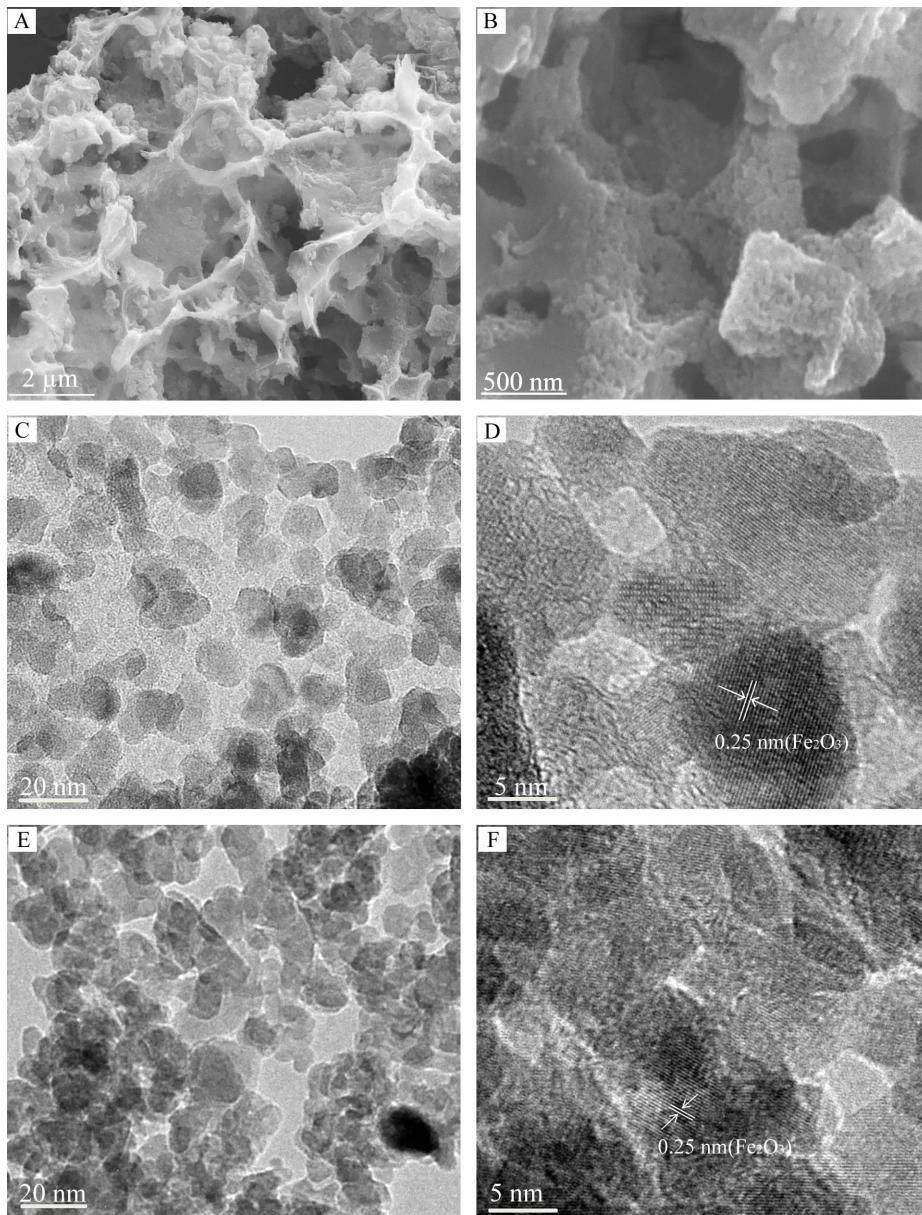


图 3 Fe_2O_3 -3D HPG 的 SEM (A, B 不同倍率) 照片和 TEM (C, D) 照片、纯 Fe_2O_3 的 TEM (E, F 不同倍率) 照片
Fig. 3 SEM images (A, B) and TEM images (C, D) of the Fe_2O_3 -3D HPG, and TEM images (E, F) of the pure Fe_2O_3

石墨烯结构.

图 3 是 Fe_2O_3 -3D HPG 的 SEM 和 TEM 照片. 从图 3A 可知, 与未负载 Fe_2O_3 的 3D HPG 的结构一样, Fe_2O_3 -3D HPG 呈现独特相通的三维大孔网络状^[24], 其中的大孔和介孔更有利于 Li^+ 嵌入迁出加快电解液的流动. 图 3B 是高倍率放大的 SEM

照片, 可观察到 Fe_2O_3 均匀地负载在 3D HPG 的孔壁上, 提高了纳米 Fe_2O_3 的利用率. 图 3C 是 Fe_2O_3 -3D HPG 的 TEM 照片, 可以进一步清晰地观察到 Fe_2O_3 均匀地分散于 3D HPG 大孔壁上. 图 3D 是高分辨 TEM 照片, 0.25 nm 的晶面间距清晰可见, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (110) 的晶面间距一致 (图 3F). 图 3F

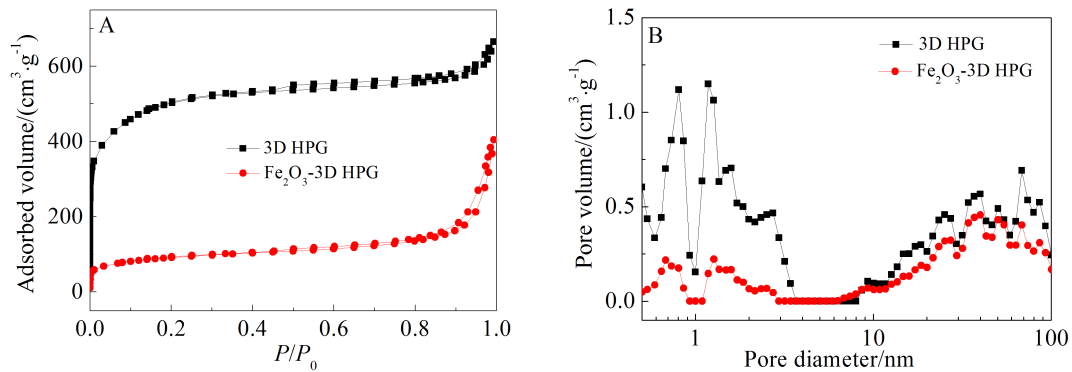


图 4 3D HPG 和 Fe_2O_3 -3D HPG 的等温吸脱附曲线 (A) 和 DFT 孔径分布 (B)

Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (A) DFT pore-size distribution curves (B) of the 3D HPG and Fe_2O_3 -3D HPG

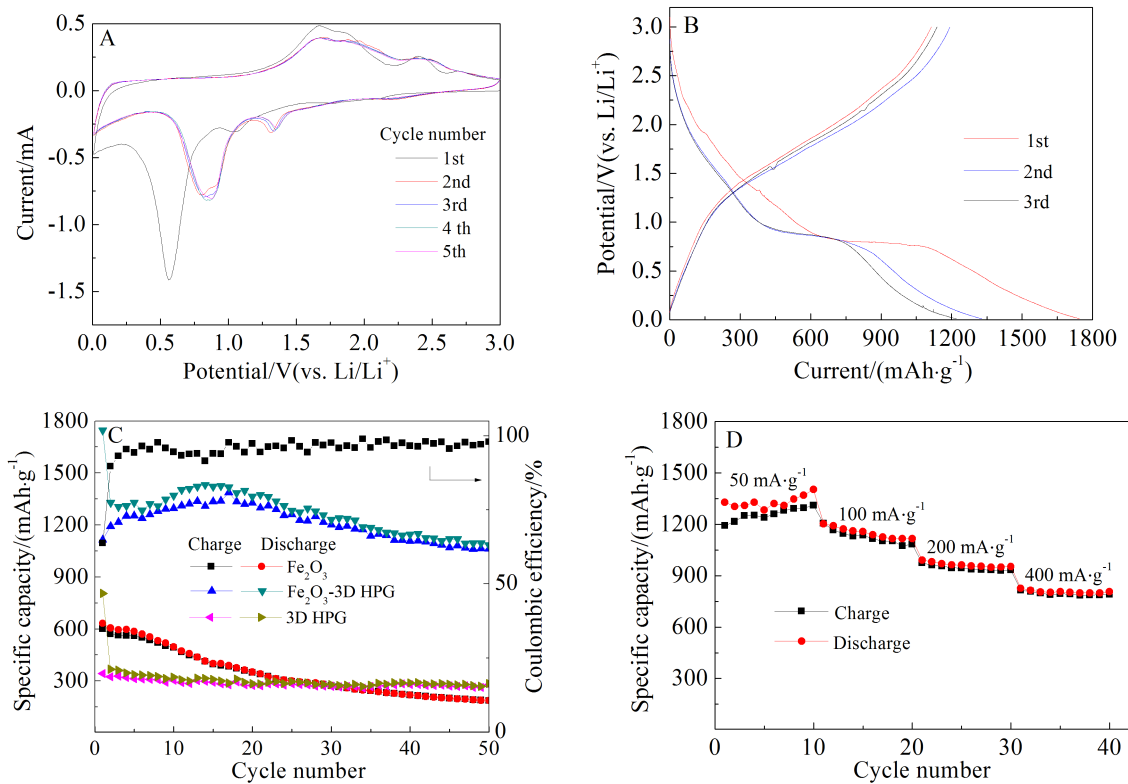


图 5 A. Fe_2O_3 -3D HPG 电极循环伏安曲线, 扫速 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. 恒流充放电曲线, 电流密度 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电位范围 $0.01 \sim 3 \text{ V}$; C. $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度寿命曲线; D. Fe_2O_3 -3D HPG 不同倍率性能曲线

Fig. 5 Electrochemical performance of Fe_2O_3 -3D HPG electrode

A. typical CV curves at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. the galvanostatic profiles between 0.01 V and 3 V at a current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; C. the cycling performance at a current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; D. C-rate performance curves

是纯 Fe_2O_3 的 TEM 照片, Fe_2O_3 容易团聚, 其中 Fe_2O_3 颗粒粒径大约在 20 ~ 40 nm (图 3E).

图 4 是 3D HPG 负载 Fe_2O_3 前后氮气等温吸附脱附曲线(A)和孔结构的变化图(B). 从图 4B 可知, Fe_2O_3 -3D HPG 和 3D HPG 呈多级孔结构, 但 Fe_2O_3 -3D HPG 的孔被堵掉一些, 因为氧化铁载入后堵住一些小孔, 使得原先的一些小孔在图上未能体现出来. 经 TGA 测定 Fe_2O_3 -3D HPG 中 Fe_2O_3 的含量为 64.3%.

图 5A 是 Fe_2O_3 -3D HPG 电极的 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线. 首周期循环, 在 0.57 V 和 1.1 V 处有明显的还原峰, 循环后还原峰位正移至 0.8 V 和 1.33 V, 表明首周期循环涉及不可逆反应如电解液的分解以及 SEI 膜的形成. 活化后, 第二周期循环的电极脱嵌锂反应更可逆, 0.8 V 处还原峰对应于 Fe^{3+} 还原为 Fe^0 , 1.33 V 处少量 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} [21,26]. 正扫过程可观察到 2 个氧化峰, 相对应于 Fe^0 和 Fe^{2+} 的可逆氧化. 图 5B 是 Fe_2O_3 -3D HPG 电极在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度的充放电曲线, 首周期放电容量达 $1745 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第二周期放电容量为 $1329 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中第二、三周期的放电平台重合并趋于稳定 (0.8 V 左右), 这与循环伏安曲线 0.8 V 处还原峰一致. 图 5C 给出 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 Fe_2O_3 -3D HPG、纯 Fe_2O_3 、3D HPG 电极的寿命曲线. 从图可知, 纯 Fe_2O_3 电极随周期循环数增多, 其容量下降明显, 50 周期其容量降至 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 该电极如此快速的容量衰减主要归因于循环过程中 Fe_2O_3 发生团聚和坍塌^[18]. 3D HPG 电极呈现出稳定的循环性能, 50 周期循环其容量仍保持于 $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 而 Fe_2O_3 -3D HPG 电极, 50 周期循环其放电容量为 $1095 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为第二周期循环的 82.4%, 库伦效率高达 95% 以上. 作者认为, 纳米化后的 Fe_2O_3 -3D HPG 容量高于其理论容量是因为 Fe_2O_3 -3D HPG 中的 Fe_2O_3 颗粒较小, 造成 Fe_2O_3 的自转化性能, 即放电形成的 Li_2O 可以在充电时可逆地转化为 Fe_2O_3 , 使形成的 SEI 膜减少, 整体锂离子嵌入/脱出的量增大^[27,29]. 图 5D 为 Fe_2O_3 -3D HPG 电极不同倍率曲线, 电流密度的增加, 其充放电容量均有所下降. 充放电电流达 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 10 周期循环后, 其放电容量仍有 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 当充放电电流回到 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 其放电容量恢复到 $984 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

3 结 论

利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水解与热处理制备的 Fe_2O_3

并将其均匀沉积于 3D HPG 上构筑复合材料, 3D HPG 三维多级孔结构使 Fe_2O_3 均匀分布并提供稳定的构架以缓冲充放电过程 Fe_2O_3 的体积膨胀, 更利于 Li^+ 的嵌入迁出, 增强复合物的导电性, 抑制 Fe_2O_3 的团聚, 从而提高 Fe_2O_3 锂离子电池负极的容量和稳定性. Fe_2O_3 -3D HPG 电极首次放电容量达 $1745 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 周期循环容量仍保持 $1095 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

参考文献(References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Zhu X, Zhu Y, Murali S, et al. Nanostructured reduced graphene oxide/ Fe_2O_3 composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3333-3338.
- [3] Buqa H, Goers D, Holzapfel M, et al. High rate capability of graphite negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152 (2): A474-A481.
- [4] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. *Nature materials*, 2005, 4(5): 366-377.
- [5] Jang B, Park M, Chae O B, et al. Direct synthesis of self-assembled ferrite/carbon hybrid nanosheets for high performance lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15010-15015.
- [6] Kwon K A, Lim H S, Sun Y K, et al. α - Fe_2O_3 submicron spheres with hollow and macroporous structures as high-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(6): 2897-2907.
- [7] Zhao B, Liu R, Cai X, et al. Nanorod-like Fe_2O_3 /graphene composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry* 2014, 44(1): 53-60.
- [8] Luo J, Liu J, Zeng Z, et al. Three-dimensional graphene foam supported Fe_3O_4 lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability[J]. *Nano letters*, 2013, 13(12): 6136-6143.
- [9] He C, Wu S, Zhao N, et al. Carbon-encapsulated Fe_3O_4 nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4459-4469.
- [10] Y Li, Q Zhang, Zhu J, et al. An extremely stable MnO_2 anode incorporated with 3D porous graphene-like networks for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(9): 3163-3168.
- [11] C X Guo, M Wang, Chen T, et al. A hierarchically nanostructured composite of MnO_2 /conjugated polymer/graphene for high-performance lithium ion batteries[J]. *Advan-*

- ced Energy Materials, 2011, 1(5): 736-741.
- [12] Wu Z S, Ren W, Wen L, et al. Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3187-3194.
- [13] Tao L, Zai J, Wang, K, et al. Co_3O_4 nanorods/graphene nanosheets nanocomposites for lithium ion batteries with improved reversible capacity and cycle stability[J]. Journal of Power Sources, 2012, 202: 230-235.
- [14] Wang Y, Xu M, Peng Z, et al. Direct growth of mesoporous Sn-doped TiO_2 thin films on conducting substrates for lithium-ion battery anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(42): 13222-13226.
- [15] Ren Y, Liu Z, Pourpoint F, et al. Nanoparticulate TiO_2 (B): An anode for lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 124(9): 2206-2209.
- [16] Wu H B, Chen J S, Hng H H, et al. Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2012, 4(8): 2526-2542.
- [17] Reddy M V, Subba R G V, Chowdari B V R, et al. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(7): 5364-5457.
- [18] Sun Y, Zhang J, Huang T, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ composites as anode materials for lithium-ion batteries[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(2): 2918-2931.
- [19] Chen J, Xu L, Li W, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications[J]. Advanced Materials, 2005, 17(5): 582-586.
- [20] Reddy M, Yu T, Sow C H, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoflakes as an anode material for Li-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(15): 2792-2799.
- [21] Wu H, Xu M, Wang Y, et al. Branched $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanowires as high capacity lithium-ion battery anodes [J]. Nano Research, 2013, 6(3): 167-173.
- [22] Brandt A, Balducci A. Ferrocene as precursor for carbon-coated $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 230: 44-49.
- [23] Fei H, Peng Z, Li L, et al. Preparation of carbon-coated iron oxide nanoparticles dispersed on graphene sheets and applications as advanced anode materials for lithium-ion batteries[J]. Nano Research, 2014, 7(4): 1-9.
- [24] Li Y, Li Z, Shen P K. Simultaneous formation of ultra-high surface area and three-dimensional hierarchical porous grapheme-like networks for fast and highly stable supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(17): 2474-2480.
- [25] Zhang M, Qu B, Lei D, et al. A green and fast strategy for the scalable synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphene}$ with significantly enhanced Li-ion storage properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(9): 3868-3874.
- [26] Ang W A, Gupta N, Prasanth R, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of alpha-phase ferric oxide hematite cocoons and rods as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(6): 824-831.
- [27] Su L, Zhou Z, Qin X, et al. CoCO_3 submicrocube/graphene composites with high lithium storage capability[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 276-282
- [28] Su L, Zhong Y, Zhen Z, et al. Role of transition metal nanoparticles in the extra lithium storage capacity of transition metal oxides: A case study of hierarchical core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ and $\text{Fe}@\text{C}$ microspheres[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(47): 15158-15166.
- [29] Yin J, Shi H, Wu P, et al. Graphene-wrapped single-crystalline Fe_3O_4 nanorods with superior lithium-storage capabilities [J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(9): 4036-4040.

Nanosized Fe_2O_3 on Three Dimensional Hierarchical Porous Graphene-Like Matrices as High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries

ZHANG Qin-wei, LI Yun-yong, SHEN Pei-kang*

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Ferric oxide (Fe_2O_3) as a promising anode material for lithium ion battery is due to its high theoretical capacity ($1007 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), earth abundance and low cost. The nanosized Fe_2O_3 on the three dimensional hierarchical porous graphene-like network (denoted as $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3D HPG}$) has been synthesized by homogeneous precipitation and heat treatment. The 3D HPG can provide a highly conductive structure in conjunction to support well contacted Fe_2O_3 nanoparticles, and effectively enhance the mechanical strength of the matrices during volume changes as well as improve the utilization rate of Fe_2O_3 and suppress the aggregation of Fe_2O_3 nanoparticles during Li ion insertion/extraction. As a result, the first discharge capacity of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3D HPG}$ was up to $1745 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, and after 50 cycles, the retention of the capacity was $1095 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: Fe_2O_3 ; anode materials; Li ion batteries; three dimensional hierarchical porous graphene-like matrix; electrochemistry