

2013-02-28

Electrochemical Performance of Fe₃O₄/C Composites as Negative Material for Lithium-ion Batteries

Jun-Jie CAI

Shu YAO

Ze-Sheng LI

Hui MENG

Pei-Kang SHEN

Recommended Citation

Jun-Jie CAI, Shu YAO, Ze-Sheng LI, Hui MENG, Pei-Kang SHEN. Electrochemical Performance of Fe₃O₄/C Composites as Negative Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(1): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.2940

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss1/14>

This Research Notes 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.

Fe₃O₄/C 的制备与电化学性能研究

蔡俊杰, 姚 姝, 李泽胜, 孟 辉, 沈培康*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广东省低碳化学与过程节能重点实验室,
物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

摘要: 应用共沉淀法并以原位聚合苯胺包覆 Fe₃O₄ 作碳源制备 Fe₃O₄/C 的复合材料. XRD、SEM、TEM 等测试显示, 样品中 Fe₃O₄ 纳米颗粒(40 ~ 80 nm)均匀分散在无定形碳的内部. 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下, 经过 30 次循环充放电测试, 该材料的容量仍保持在 1000 mAh·g⁻¹ 左右.

关键词: Fe₃O₄; 负极材料; 锂离子电池; 无定形碳

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

作为新一代绿色高能可充电的锂离子电池, 以其开路电压高、能量密度大、使用寿命长等优点而广泛应用于各种小型便携式电子设备^[1-2]. 但现今商业化的锂离子电池却因碳负极石墨材料的储锂能力较低(理论容量 372 mAh·g⁻¹), 远远不能满足新一代纯电动汽车和混合动力汽车应用的需求, 并成为制约锂离子电池向高容量大功率型电源发展的一个重要因素^[3].

Fe₃O₄ 与锂离子可发生如下电极反应: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O}$, 能使 Li₂O 可逆地储存和释放锂离子, 故而 Fe₃O₄ 具有较高的理论比容量(928 mAh·g⁻¹, 相当于石墨的 3 倍). 并且由于其低成本, 环境友好等优点, Fe₃O₄ 作为新一代锂离子电池负极材料已经引起了广泛的关注^[4-5]. 但在充放电过程中, 却会因为 Fe₃O₄ 体积发生急剧变化, 导致电极结构破坏造成容量急剧衰减, 这仍然阻碍着 Fe₃O₄ 的实际应用^[6-8]. 研制各种纳米结构的 Fe₃O₄ 复合材料可望有效提高 Fe₃O₄ 的电化学性能, 例如介孔纳米 Fe₃O₄@C 胶囊^[9], 石墨烯包覆纳米 Fe₃O₄^[10], 核-壳结构的 Fe₃O₄/C 纳米棒^[11]等, 关键在于制备过程能将纳米化的 Fe₃O₄ 均匀分散在非活性物质碳中, 这样就可以起到缓冲 Fe₃O₄ 在充放电循环过程中的体积膨胀以及防止团聚的作用, 从而提高电极的性能^[12-14].

本文应用共沉淀法并以原位聚合苯胺包覆

Fe₃O₄ 作碳源制备了用于锂离子电池负极的 Fe₃O₄/C 复合材料. 该复合材料不仅具有较高的比容量(以 50 mA·g⁻¹ 充放电, 容量大约是 1000 mAh·g⁻¹), 而且循环性能优异.

1 实验

1.1 材料的制备

以 H₂O₂ 作聚合苯胺的氧化剂, NaOH 作铁离子沉淀剂, 取 2.78 g FeSO₄·7H₂O, 1.05 g 苯胺和 1 mL HCl(37%)溶于 50 mL 二次水中, 搅拌均匀之后, 逐滴滴加总量为 10 mL 5 mol·L⁻¹ 的 H₂O₂ 溶液, 溶液从浅绿色变成黑色; 搅拌 1 h 之后再滴加 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 直到 pH = 10, 保持 2 h, 期间伴以磁力搅拌. 将所得沉淀离心分离, 用无水乙醇和二次水反复清洗干净后, 转入 60 °C 烘箱中干燥; 最后将所得前驱体转入管式炉中氮气气氛 600 °C 保温 1 h.

1.2 形貌和结构分析

XRD 测试使用 D-MAX 2200 VPC X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司)Cu K_α 靶, λ = 0.154 nm, 扫描步长 0.0167°, 步进间隔 15 s; 样品的形貌观察使用 JSM-6330F 冷场发射扫描电镜(SEM, 日本电子株式会社)和 JEM-2010HR 200 kV 高分辨透射电镜(TEM, 日本电子株式会社).

1.3 电化学性能测试

按质量比 8:1:1 将制备的活性材料、乙炔黑(深圳, 电池级)和粘结剂 PVDF(深圳, 电池级)分

散在 NMP 中调成浆料, 均匀地涂在铜箔上, 120 °C 真空干燥 10 h. 以金属锂片为负极, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC+EMC(体积比 1:1:1, 深圳新宙邦)为电解液, Celgard2400 作隔膜, 在氩气气氛的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池. 充放电测试使用新威尔多通道电池测试仪材料容量按 Fe₃O₄/C 复合材料的总质量计算. 循环伏安性能测试使用德国 Zahner-Electrik IM6e 电化学工作站.

2 结果与讨论

图 1 给出 Fe₃O₄/C 复合材料和标准的 Fe₃O₄ XRD 图谱. 由图可知, Fe₃O₄/C 复合材料的 XRD 特征峰均与 Fe₃O₄ 标准谱(JPCDS NO. 65-3107)的特征峰一致, 据谢乐公式, 算出 Fe₃O₄ 的平均粒径为 50 nm. 图谱中没有发现表征石墨的特征峰(26.4°), 因此可判断聚合过程中聚苯胺碳化之后形成的是无定形碳.

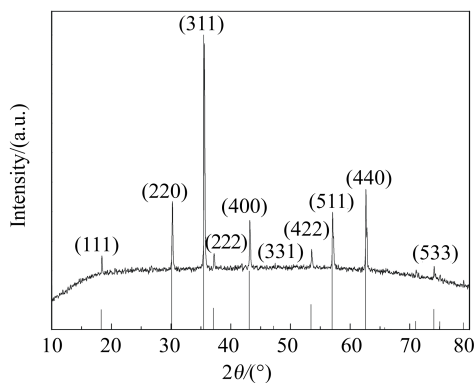


图 1 Fe₃O₄/C 复合材料的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD pattern of the Fe₃O₄/C composite

图 2 给出 Fe₃O₄/C 复合材料的全貌(A)和局部形貌(B)的 SEM 照片. 如图可见, Fe₃O₄/C 分布均匀, 无二次团聚大颗粒形成, 这是由于共沉淀法是在各种组分于分子水平上混合的溶液中经过化学反应生成沉淀, 从而可得到化学成分均一的前驱体, 并因此容易制备粒度小而且分布均匀的纳米粉体材料. 从 Fe₃O₄/C 复合材料的 TEM 照片(C)看, 深颜色的 Fe₃O₄ 颗粒粒径大约是 40 ~ 80 nm, 分散在聚苯胺碳化生成的无定形碳里, 高分辨 TEM 照片(D)则显示, Fe₃O₄ 颗粒完全被无定形碳紧密包覆.

图 3 示出 Fe₃O₄/C 在 0.01 ~ 3 V 于 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线(A)及其循环性能曲线和

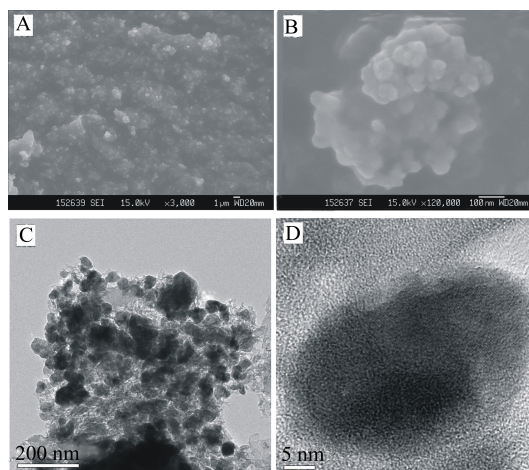


图 2 Fe₃O₄/C 复合材料全貌(A)和局部形貌(B)的 SEM 照片及 Fe₃O₄/C 的 TEM(C)和高分辨 TEM(D)照片

Fig. 2 SEM images of the Fe₃O₄/C composite(A and B) and the TEM images of Fe₃O₄/C composite(C and D)

库仑效率(B)曲线. 从图可见, Fe₃O₄/C 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的首次放电容量可达到 1768 mAh·g⁻¹, 在 0.8 V 附近有平稳的放电平台, 而第 2 次放电容量下降到 1049 mAh·g⁻¹, 电压平台略有升高大约在 1 V 附近. 除了首次充放电形成 SEI 膜造成的不可逆容量外, 循环稳定性和库仑效率曲线表明, Fe₃O₄/C 具有优异的循环性能和良好的充放电可逆性, 30 个循环之后其放电容量保持在 1018.6 mAh·g⁻¹, 为第 2 次循环的 96.32%, 而库仑效率均在 96% 以上(B). 改变放电倍率, 虽其首次充放电曲线与 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的首次充放电曲线基本一致, 但充放电容量随着倍率的增加均有所下降, 在 1000 mA·g⁻¹ 的大电流密度下放电容量为 707 mAh·g⁻¹(C). 如使 Fe₃O₄/C 从 100 mA·g⁻¹ 到 1000 mA·g⁻¹ 再到 100 mA·g⁻¹ 不同电流密度下连续充放电, 则在每一倍率下、30 个循环里均能保持稳定, 并且经过不同倍率充放电后, 再以初始电流密度 100 mA·g⁻¹ 充放电, 其充放电容量比起始时有所增加, 显示出该 Fe₃O₄/C 电极的倍率性能相当良好(D).

3 结 论

应用共沉淀法并以原位聚合苯胺包覆 Fe₃O₄ 作碳源制备的 Fe₃O₄/C 复合材料, 其中 Fe₃O₄ 都很均匀的分散在无定形碳的内部并被无定形碳紧密包覆. 该 Fe₃O₄/C 的比容量、循环性能以及倍率性能均相当良好.

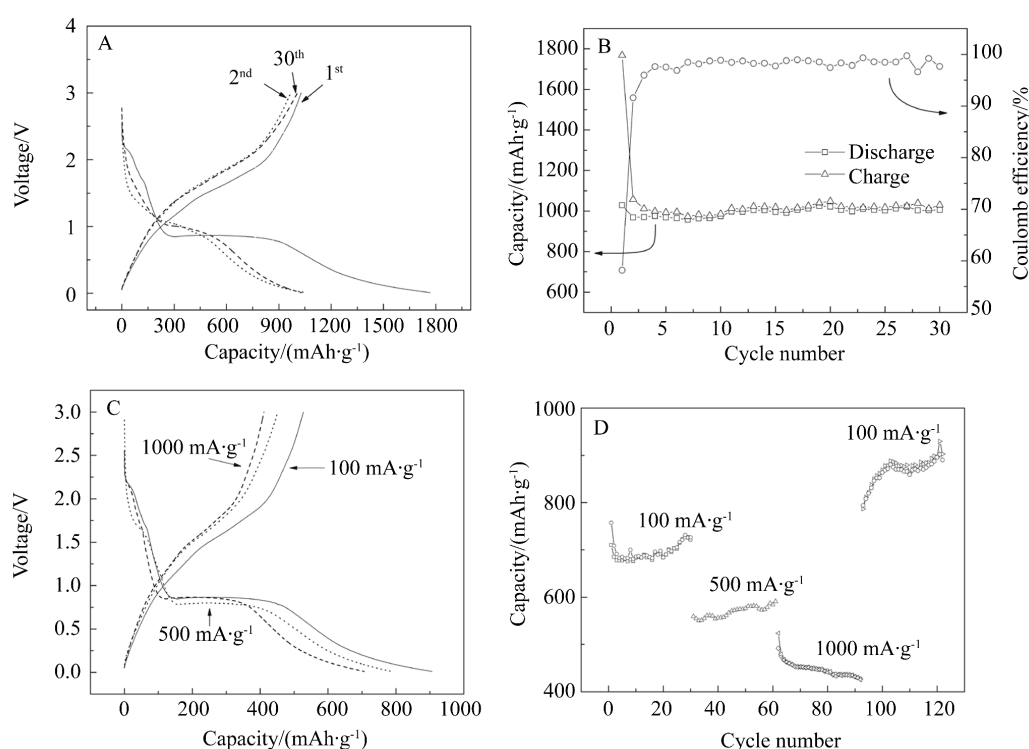


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线(A)及其循环性能曲线和库仑效率(B),以及不同倍率下 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的首次充放电曲线(C)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 倍率性能曲线(D)

Fig. 3 Charge and discharge curves at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (A), cycling performance and Coulomb efficiency curves (B), as well as charge and discharge curves of the first cycle at various C-rates (C) and C-rate performance curves (D) of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite

参考文献(References):

- [1] Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (8): 2461- 2466.
- [2] Broussely M. Lithium batteries R&D activities in Europe [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 137-139.
- [3] Owens B B, Smyrl W H, Xu J J. R&D on lithium batteries in the USA: High-energy electrode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 150-155.
- [4] Mitra S, Poizot P, Finke A, et al. Growth and electrochemical characterization versus lithium of Fe_3O_4 electrodes made by electrodeposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(17): 2281-2287.
- [5] Taberna P L, Mitra S, Poizot P, et al. High rate capabilities Fe_3O_4 -based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(7): 567-573.
- [6] Debart A, Dupont L, Poizot P, et al. Transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward Lithium[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(11): A1266- A1274.
- [7] Balaya P, Li H, Kienle L, et al. Fully reversible homogeneous and heterogeneous Li storage in RuO_2 with high capacity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13 (8): 621-625.
- [8] Delmer O, Balaya P, Kienle L, et al. Enhanced potential of amorphous electrode materials: Case study of RuO_2 [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(3): 501-505.
- [9] Yuan S M, Li J X, Yang L T, et al. Preparation and lithium storage performances of mesoporous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ microcapsules[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011, 3(3): 705-709.
- [10] Zhou G M, Wang D W, Li F, et al. Graphene-wrapped Fe_3O_4 anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(18): 5306-5313.
- [11] Muraliganth T, Murugan A V, Manthiram A. Facile synthesis of carbon-decorated single-crystalline Fe_3O_4 nanowires and their application as high performance anode in lithium ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2009, 47: 7360-7362.
- [12] Lou X W, Li C M and Archer L A A. Designed synthesis of coaxial $\text{SnO}_2/\text{carbon}$ hollow nanospheres for highly

- reversible lithium storage [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(24): 2536-2539.
- [13] Hu Y S, Rezan D C, Titirici M M, et al. Superior storage performance of a Si@SiO₂/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1645-1649.
- [14] Yuan S M, Zhou Z and Li G. Structural evolution from mesoporous α -Fe₂O₃ to Fe₃O₄@C and γ -Fe₂O₃ nanospheres and their lithium storage performances [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(14): 4709-4713.

Electrochemical Performance of Fe₃O₄/C Composites as Negative Material for Lithium-Ion Batteries

CAI Jun-jie, YAO Shu, LI Ze-sheng, MENG Hui, SHEN Pei-kang*

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Guangdong Province Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The Fe₃O₄/Carbon composites have been synthesized through coprecipitation pathway and by insitu aniline polymerization as a carbon source. Structural characterization and morphological study of the composites were investigated by using XRD, SEM and TEM techniques. The results showed that the nanosized Fe₃O₄ particles(40 ~ 80 nm) were encapsulated in the amorphous carbon. During the electrochemical tests, the Fe₃O₄/C composites exhibited high capacity and excellent cycle ability, the retention of capacity was about 1000 mAh·g⁻¹ after 30 cycles of charge/discharge tests at 50 mA·g⁻¹.

Key words: Fe₃O₄; negative materials; Li-ion batteries; amorphous carbon