

# 石墨烯/铁氧化物负极材料的原位制备及表征

段晓勇<sup>1,2,3\*</sup>, 王杰<sup>3</sup>, 赵政<sup>3</sup>, 王俊中<sup>3</sup>

(1. 宁德时代新能源科技股份有限公司研究院, 福建 宁德 352100;

2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444;

3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

**摘要:**传统的石墨负极已经不能满足锂离子电池对高能量密度的需求。采用电化学插层-剥离法得到的石墨烯对铁氧化物负极进行包覆改性, 石墨烯表面被部分氧化, 拥有类似于氧化石墨烯的功能性, 可以和  $\text{Fe}^{3+}$  通过静电吸附完成表面自组装; 而且其表面缺陷少、导电性良好, 是制备这类复合材料极佳的备选材料; 同时, 探讨了不同制备条件对石墨烯堆叠效应的影响。结果表明, 冷冻干燥可以一定程度上抑制石墨烯堆叠现象的发生, 从而增强复合材料的电化学性能。该负极材料在  $1 \text{ A/g}$  的大电流密度下经过 350 次长循环后仍能保持  $603 \text{ mAh/g}$  的比容量, 远高于现在的石墨负极 ( $372 \text{ mAh/g}$ ), 具有优异的循环稳定性。

**关键词:** 锂离子电池; 铁氧化物负极; 石墨烯; 电化学插层-剥离; 表面自组装

中图分类号: O69

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0100-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.022

## In-situ preparation and modification of iron oxide anode

DUAN Xiao-yong<sup>1,2,3\*</sup>, WANG Jie<sup>3</sup>, ZHAO Zheng<sup>3</sup>, WANG Jun-zhong<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Contemporary Amperex Technology Co., Limited, Ningde 352100, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** To explore new anode materials for lithium ion battery, graphene prepared by an electrochemical exfoliation method is used to modify and coat iron oxide anode. The surface of graphene is partly oxidized, which contains some oxygen-containing functional groups that can combine with  $\text{Fe}^{3+}$  in the solution through an electrostatic self-assembling way. Meanwhile, the stacking phenomenon between graphene sheets in different conditions is studied, and it is found that freeze drying can prevent graphene sheets from stacking, leading to a better electrochemical performance of the composite. The final product remains an excellent reversible capacity of  $603 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  after 350 cycles at a current density as high as  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , which is superior to the  $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  of graphite anode. The excellent performance, eco-friendliness and low cost of this composite indicate its great potential as anode material for lithium ion batteries.

**Key words:** lithium ion battery; iron oxide anode; graphene; electrochemical exfoliation; electrostatic self-assembling

锂离子电池作为一种新型的可再生能源, 具有高比能量高、循环寿命长、无记忆效应等优点<sup>[1-4]</sup>。目前, 随着各类消费电子产品、电动汽车以及储能系统等领域的蓬勃发展, 对锂离子电池的性能提出了更高的要求, 因此开发新型的、具有更高能量密度的电极材料迫在眉睫。而铁氧化物由于其高比容量(约  $1000 \text{ mAh/g}$ )、低成本以及储量丰富等优点, 可以作为一种潜在的负极材料来替代传统的石墨负极, 以解决其比容量低 ( $372 \text{ mAh/g}$ )、倍率性能差等问题<sup>[5-8]</sup>。

但是铁氧化物本身导电性差, 作为锂离子电池负极材料时, 随着充放电反应的进行, 会产生严重的

体积膨胀, 导致活性物质的粉化, 进而脱离集流体, 严重影响电池的容量及寿命<sup>[9-10]</sup>。而碳包覆是解决这类问题最有效的方式之一。石墨烯作为一种独特的二维碳材料, 具有优良的导电性以及力学性能, 可以用于负载铁氧化物颗粒, 防止其在循环过程中的粉化脱落, 同时还可以提高复合材料的导电性, 促进活性物质的有效利用, 增强其电化学性能<sup>[11-12]</sup>。Liu 等<sup>[13]</sup>制备了氧化石墨烯和四氧化三铁的复合材料, 在  $175 \text{ mAh/g}$  小电流密度下循环 50 圈后比容量为  $819 \text{ mAh/g}$ ; Li 等<sup>[14]</sup>制备了碳包覆铁氧化物复合材料, 在  $0.2 \text{ A/g}$  的电流密度下循环 50 圈后比容量为  $853.1 \text{ mAh/g}$ 。

收稿日期: 2019-02-14; 修回日期: 2019-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1662102)

作者简介: 段晓勇(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池电极材料的制备与研究, 通讯联系人, duanxy1008@163.com。

介绍了一种原位制备石墨烯和铁氧化物复合材料的方法,利用石墨烯表面的含氧官能团通过静电吸附将  $\text{Fe}^{3+}$  吸引到石墨烯上,完成表面自组装<sup>[15]</sup>。在复合材料的制备过程中,石墨烯片层之间极易发生堆叠现象,使得石墨烯不能充分发挥其优势<sup>[16-17]</sup>,因此,本实验在合成复合材料的同时探究了不同的干燥处理方式(冷冻干燥和鼓风干燥)对石墨烯堆叠效应的影响,并发现采用冷冻干燥可以一定程度上抑制石墨烯的堆叠,使复合材料拥有更加优异的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 石墨烯的制备

采用石墨纸作正负极,质量浓度为 30 mg/mL  $\text{LiClO}_4$  的碳酸丙烯酯溶液作电解液,搭建电解池。在  $(15 \pm 5)$  V 的电压下对石墨纸进行电解插层,然后将充分电解的石墨纸进行超声剥离,最后用稀盐酸、去离子水等多次清洗得到石墨烯浆料。

### 1.2 复合材料的制备

将制备好的石墨烯浆料进行标定,并稀释到质量浓度为 3 mg/mL。将 7.8 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 100 mL 石墨烯浆料中,超声、搅拌使石墨烯和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  充分分散和溶解,并完成表面自组装。将分散好的溶液倒入培养皿中,在  $-20^\circ\text{C}$  进行充分冷冻,然后放入冷冻干燥机中进行干燥。将干燥后的中间产物放入管式炉中,在 Ar 氛围下  $750^\circ\text{C}$  高温处理 2 h,得到最终产物。为了探讨冷冻干燥处理在石墨烯干燥过程中对其堆叠效应的影响,设置了 1 组对比实验,在相同的配比条件下,将石墨烯和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的混合浆料直接放入鼓风烘箱中进行干燥处理,并将得到的中间产物在管式炉中进行高温处理,得到对比样品。

### 1.3 仪器及表征

为了确定石墨烯上含氧官能团种类,对干燥后的纯石墨烯干粉进行红外光谱分析(FT-IR, Thermo Nicolet);通过场发射扫描电镜(SEM, JSM-7001F, 15 kV)和透射电镜(TEM, JEM-2100F, 200 kV)分析样品的形貌特征;利用 X-射线衍射分析仪(XRD, Bruker diffractometer,  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $1.54056 \text{ \AA}$ ,  $5^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  转动范围  $10 \sim 80^\circ$ )分析确定样品中铁氧化物的种类以及结晶情况;通过氮气吸脱附分析仪(ASIC-2, Quatachrome)测定样品的比表面积;通过 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Thermo Nicolet)测定样品的元素组成及成键情况。

### 1.4 电化学性能测试

将制备的复合材料、导电炭黑以及 PVDF 粘结剂按 8:1:1 的质量比混合,充分研磨后加入适量的 NMP 溶剂配置成浆料。研磨均匀后用刮刀涂布到铜箔上,在  $80^\circ\text{C}$  下充分干燥后裁成直径为 14 mm 的极片,然后在充满氩气的手套箱中组装扣式电池。采用金属锂片作参比电极,浓度为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  溶液为电解液(溶剂 EC/DEC 的体积比为 1:1),采用 PP 膜为隔膜(Celgard 2400)。此外,为了验证加入石墨烯后性能的提升,利用纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在相同的实验条件下组装电池作为对比样。

将组装好的扣式电池充分静置后,用武汉蓝电测试系统(2001CT)进行恒电流充放电测试,得到其长循环数据(电压范围为 0.01 ~ 3 V,电流密度为 1 A/g)以及不同电流密度下的倍率性能。并利用上海辰华电化学工作站(CHI600E)测试其阻抗(频率控制范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz)以及循环伏安曲线(电压范围为 0 ~ 3 V,扫描速率为 0.1 mV/s)。

## 2 结果与分析

复合材料合成机理如图 1 所示。由于石墨烯表面含氧官能团在水溶液中显负电,  $\text{Fe}^{3+}$  通过静电吸附的方式被吸引到石墨烯表面完成自组装。然后将混合液用不同的干燥方式除去水分(冷冻干燥和鼓风干燥)。在氩气中进行高温处理后,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  会分解生成铁氧化物颗粒,而石墨烯受热后易发生褶皱和卷曲,可以对铁氧化物颗粒形成支撑和保护,防止其因充放电反应而引起粉化脱落。同时石墨烯还可以改善复合材料的导电性,提高活性物质的利用效率。大多数铁氧化物负极材料在制备时一般采用  $\text{FeCl}_3$  为原料,需要在高温、高压的条件下进行长时间水热处理,得到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等中间产物,然后进行高温热解得到最终产物<sup>[5,9]</sup>。本实验中采用  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  为前驱体,通过高温热解一步得到铁氧化物复合材料,不仅反应条件温和,而且大大简化了样品制备流程。在设定条件下,得到的产物主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,这是由于高价铁在高温下容易和碳材料发生碳热还原反应,部分  $\text{Fe}^{3+}$  被还原成  $\text{Fe}^{2+}$ 。将经过冷冻干燥(Freeze drying)处理后制备的复合材料标记

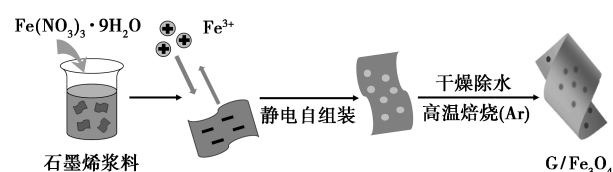


图 1 复合材料合成机理

为 F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 经过鼓风干燥 (Blast drying) 处理后制备的复合材料标记为 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

### 2.1 红外表征

为了确定石墨烯上含氧官能团种类, 对纯石墨烯干粉进行了红外光谱分析, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 在 1 384 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰对应 COOH 中羟基的振动峰, 3 429 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰为石墨烯本身及其吸收的水分子上的羟基峰<sup>[18]</sup>, 这些基团在水溶液中会发生部分电离, 使石墨烯表面带负电, 进而和 Fe<sup>3+</sup> 完成表面自组装。

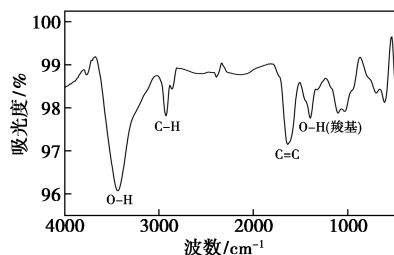


图 2 石墨烯红外光谱图

### 2.2 形貌分析

F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的 SEM 及 TEM 图如图 3 所示。通过对比发现, 经过冷冻干燥的 F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品经高温处理后石墨烯发生了褶皱和

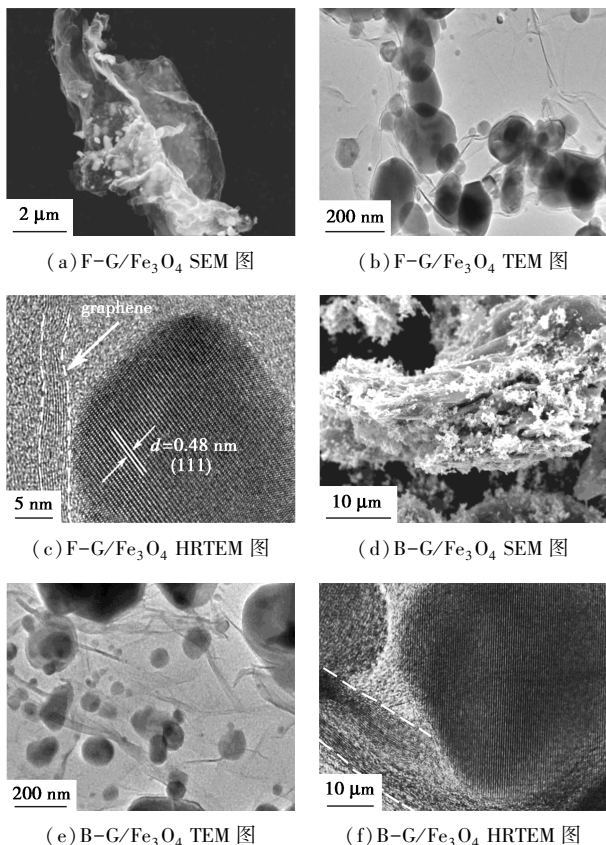
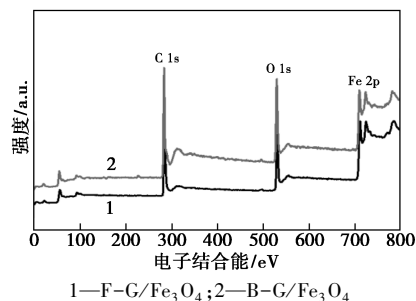


图 3 F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电镜图片

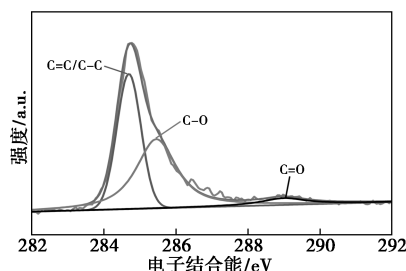
卷曲, 这种卷曲石墨烯结构对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒形成了一定的保护和支撑, 减缓 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 从集流体上粉化脱落; 而 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品则发生了较严重的堆叠现象, 堆叠后的石墨烯性能趋向于石墨, 不能充分发挥其优势, 同时也不能对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒形成有效的保护。通过图 3(c) HRTEM 图得到复合物颗粒的晶格间距约为 0.48 nm, 对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标准卡片 (PDF#19-0629) 的 (111) 晶面。

### 2.3 XPS 表征

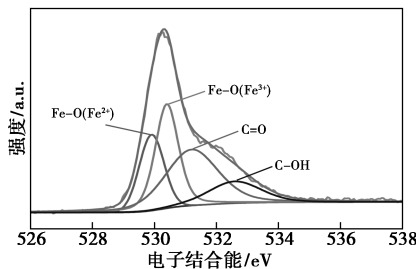
为了确定样品的元素组成及成键情况, 对 F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品进行了 XPS 分析, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 的全谱图中可以观察到在



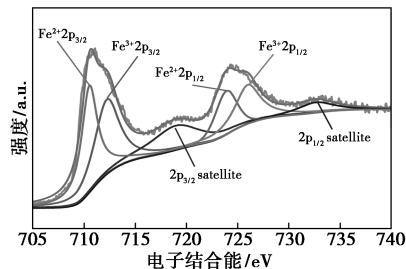
(a) F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 XPS 全谱图



(b) F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 C 1s 宽谱图



(c) F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 O1s 宽谱图



(d) F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 Fe 2p 宽谱图

图 4 F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 B-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 XPS 光谱图

283.4、529.5 eV 以及 710.3 eV 附近存在明显的特征峰,分别对应碳、氧、铁 3 种元素。从图 4(b)中可以看出,除了在 284.6 eV 处的 C—C/C=C 峰外,还有 C—O、C=O 键的存在,分别对应 285.5、289 eV 两处的特征峰,这也证明了石墨烯上含氧官能团的存在。从图 4(c)中可以看出,529.9、530.4、531.2 eV 和 532.5 eV 处的 4 个不同的峰分别对应 Fe—O ( $\text{Fe}^{2+}$ )、Fe—O ( $\text{Fe}^{3+}$ )、C=O 和 C—OH 键。从图 4(d)中可以看出,710.6 eV 和 724 eV 处 2 个峰分别对应  $\text{Fe}^{2+}$  的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  峰位,712.3 eV 和 726.1 eV 处 2 个峰分别对应  $\text{Fe}^{3+}$  的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  峰位<sup>[19]</sup>。B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 3 种元素拥有和 F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品相似的分峰情况。

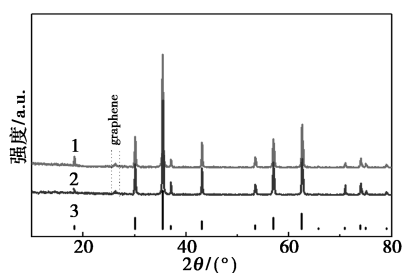
#### 2.4 XRD 及孔结构分析

F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XRD 分析及其氮气吸脱附曲线如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,2 种样品都呈现出良好的结晶性,除了在  $2\theta$  26.3°附近微弱的石墨烯峰外,没有其他杂峰出现。从图 5(b)中可以看出,由于石墨烯的堆叠效应,使得 B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品比表面积明显低于 F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品,这也反应了冷冻干燥处理可以一定程度上抑制石墨烯堆叠现象的发生。经过 BET 计算后,F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的比表面积分别

为 25.6  $\text{m}^2/\text{g}$  和 6.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

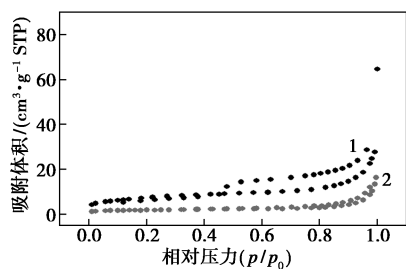
#### 2.5 电化学性能分析

样品电化学性能图如图 6 所示。为了对比引入石墨烯后复合材料的性能变化,将纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末按相同的条件组装成扣式电池作为对比(标记为 pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。从图 6(a)中可以看出,首次放电循环时,在 0.68 V 左右出现 1 个还原峰,而第 2、3 次放电循环峰强明显减弱,且峰位跃迁到 0.97 V 左右,这是由于在首次放电循环过程中,铁氧化物表面生成了一层固体电解质界面膜(SEI 膜),消耗了过量的锂离子,导致不可逆容量的产生,同时生成 SEI 膜所引起的结构变化,导致了 CV 曲线峰位的迁移。这种现象在锂离子电池负极材料中较为常见。从图 6(b)中可以看出,首次放电时,在 0.77 V 左右出现的电压平台是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Li}^+$  之间发生反应以及生成 SEI 膜所致,而第 2、3 次循环比容量明显降低,也可以归结为首次放电循环生成 SEI 膜而消耗了过量的  $\text{Li}^+$ ,这和 CV 曲线结果相符。从图 6(c)中可以看出,引入石墨烯的 2 个样品性能明显优于纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负极,这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  本身导电性很差,而石墨烯可以有效增强复合材料的导电性能。而 F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品在 3 个样品中拥有最佳的比容量和循环性能,这是由于该复合材料充分结合了石墨烯和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的优势,不仅导电性良好,同时一定程度上避免了石墨烯堆叠效应造成的负面影响。F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负极材料在 1 A/g 的电流密度下进行 350 次充放电后仍能保持 603 mAh/g 的比容量,远高于传统石墨负极。另外该样品在长循环测试中出现了阶段性的容量上涨,这是由于随着充放电反应的进行,激发了更多的反应活性位点所造成的,这种现象在铁氧化物负极材料中较为常见<sup>[20]</sup>。从图 6(d)中可以看出,F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品同样表现出最佳的倍率性能,在电流密度为 0.2 A/g 时比容量接近 900 mAh/g; 0.5 A/g 时为 749 mAh/g; 1 A/g 时为 665 mAh/g; 2 A/g 时为 543 mAh/g; 5 A/g 时约为 375 mAh/g。从图 6(e)、图 6(f)中可以看出,无论是循环前还是进行 10 次充放电反应后 F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的阻抗图谱都有最小的半圆弧,说明该样品扣式电池的电化学阻抗最小。这是由于石墨烯片层不仅提高了复合材料的导电性,同时在负极片上交织成一张巨大的导电网络,大大减低了锂离子电池充放电反应的电化学阻抗。



1—F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2—B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3—PDF#19-0629

(a) XRD 谱图



1—F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2—B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

(b) 氮气吸脱附曲线

图 5 F-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 B-G/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XRD 谱图及氮气吸脱附曲线

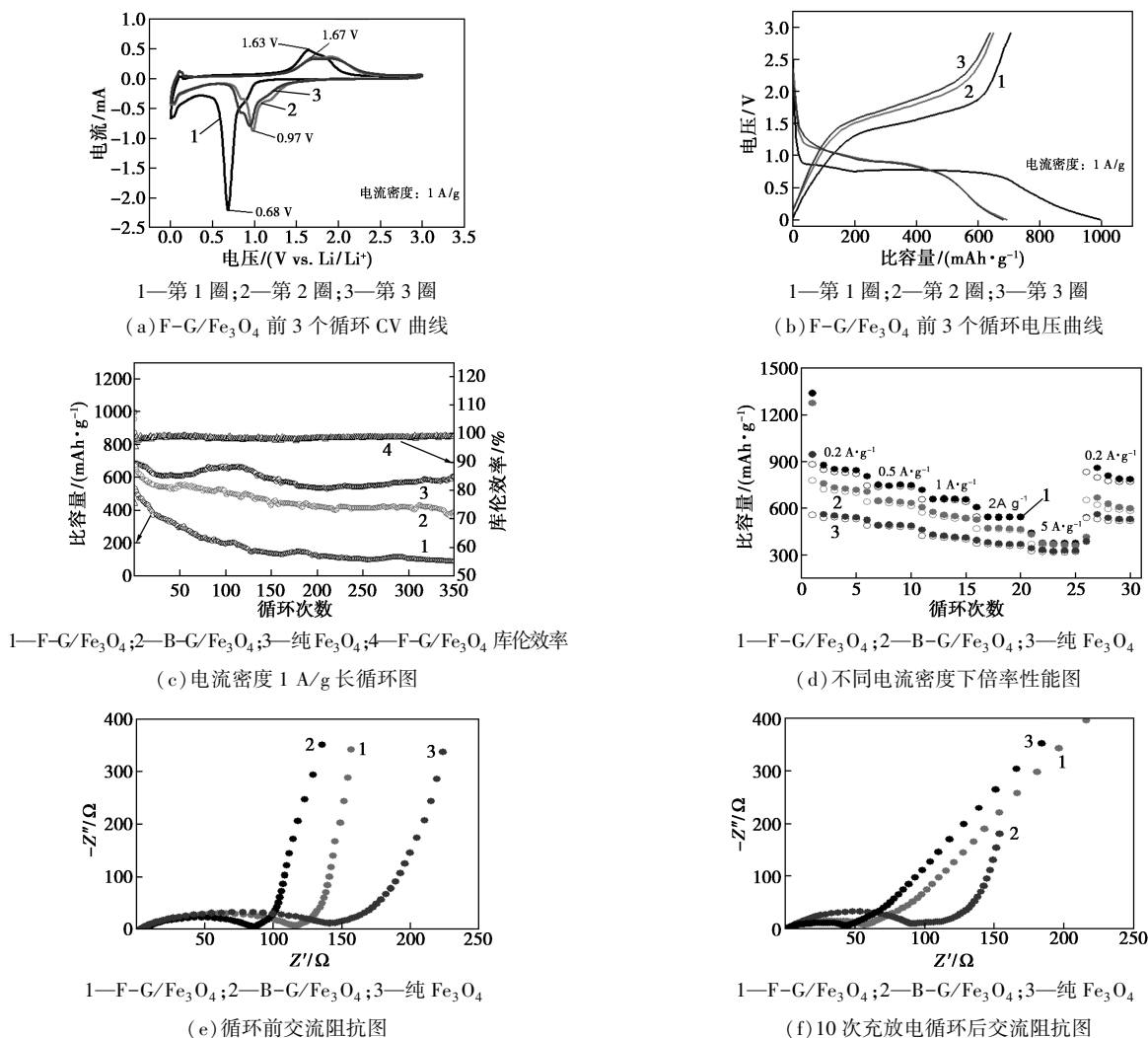


图 6 电化学性能测试结果

### 3 结论

介绍了一种石墨烯/四氧化三铁复合材料的原位制备方法,采用电化学插层-剥离法制备的石墨烯和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 作原料,不仅在水溶液中实现了有效的表面自组装,而且可以通过 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的高温热解一步制备得到复合材料,大大简化了制备流程。同时,通过对比实验发现在对中间产物进行干燥除水时,冷冻干燥处理可以抑制石墨烯片层之间的堆叠现象,增强复合材料的电化学性能。最终得到的 F-G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料是由卷曲的薄片石墨烯包覆支撑的四氧化三铁复合材料,有着较高的比容量和优异的循环性能,在 1 A/g 的大电流密度下进行 350 次充放电循环后,仍能保持 603 mAh/g 的比容量,远远高于传统的石墨负极。这种复合材料的制备流程操作简单、无污染且成本很低,可以作为一种锂离子电池负极的备选材料,具有很大

的商业价值。

### 参考文献

- [1] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. Nature Chemistry, 2015, 7: 19-29.
- [2] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407: 496-499.
- [3] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414: 359-367.
- [4] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451: 652-657.
- [5] Zhang W M, Wu X L, Hu J S. Carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 18: 3941-3946.
- [6] Yan W, Qu Q, Han Y. Robust 3D nanowebs assembled from interconnected and sandwich-like C@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C coaxial nanocables for enhanced Li-ion storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 10314-10320.

(下转第 110 页)

酸乙酯中的溶解度增大。但过高的反应压力会引起金属卟啉催化剂自身氧化,从而阻碍催化反应的进行,使得反应效果变差。同时,随着反应压力的增加,氧气的溶解量增加,副反应的速率增加,1,2-环氧丁烷收率下降。结果表明,当反应压力为 1.6 MPa 时具有较优的反应结果,此时,丁烯转化率为 96.39%,1,2-环氧丁烷收率为 95.04%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.61%。

### 3 结论

综上所述,锰卟啉种类、浓度、丁烯用量、共还原剂用量、溶剂用量、转速、反应时间、反应温度和反应压力对反应结果均有影响。确定的较佳反应工艺为:以四(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在催化剂浓度为  $8 \times 10^{-6}$  mol/L、丁烯用量为 1.9 L、丙烯醛用量为 3 mL、溶剂用量为 200 mL、转速为 500 r/min、反应时间为 60 min、反应温度为 103℃ 和反应压力为 1.6 MPa 的条件下,丁烯转化率为 96.39%,1,2-环氧丁烷收率为 95.04%,1,2-环氧丁烷选择性为 98.61%。同时,与传统工艺相比,仿生催化工艺具有原子经济性高、对环境无污染等优点,符合绿色化工的要求及发展趋势。

(上接第 104 页)

- [7] Zhang L, Wu H B, Lou X W. Iron-oxide-based advanced anode materials for lithium ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1300958.
- [8] Reddy M V, Yu T, Sow C H, *et al.* Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoflakes as an anode material for Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 2792-2799.
- [9] Zou Y Q, Kan J, Wnag Y. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene rice-on-sheet nanocomposite for high and fast lithium ion storage[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20747-20753.
- [10] Zhou G, Wang D W, Feng L. Graphene-wrapped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 5306-5313.
- [11] Wang J Z, Zhong C, Wexler D. Graphene-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in lithium ion batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17: 661-667.
- [12] Baojun L, Huaqiang C, Jin S. Enhanced anode performances of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon-rGO three dimensional composite in lithium ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 10374-10376.
- [13] Liu J H, Liu B H, Li Z P. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites with a porous 3D network structure synthesized through self-assembly under electrostatic interactions as anode materials of high-performance Li-ion

### 参考文献

- [1] 许竞早,彭振磊,张育红,等. 阀切换-离子色谱法测定 1,2-环氧丁烷产品中有机酸[J]. *色谱*, 2018, 36(4): 376-380.
- [2] 沈海民,王岩,余远斌. 金属卟啉催化氧化环己烷最新研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 6-20.
- [3] 马梦瞳. TS-1 的成型、改性及催化 1-丁烯环氧化性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [4] 张强,张东恒. 烯炔绿色环氧化反应制备环氧烷烃的研究[J]. *润滑油*, 2015, 30(2): 36-40.
- [5] 魏永梅. 仿生催化氧化己烯制备环氧己烷的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [6] Smith J R, Reginato G. Asymmetric alkene epoxidation catalysed by a novel family of chiral metalloporphyrins: Effect of structure on catalyst activity, stability and enantioselectivity[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2003, 1(14): 2543-2549.
- [7] Adler A D, Longo F R, Shergalis W. Mechanistic investigations of porphyrin syntheses. I. Preliminary studies on ms-tetraphenylporphyrin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86(15): 3145-3149.
- [8] 王兰芝,余远斌. 取代金属(铁、锰、钴、铜、锌)卟啉的光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(10): 2312-2317.
- [9] Fu L L, Lu Y J, Liu Z G, *et al.* Influence of the metal sites of M-N-C (M=Co, Fe, Mn) catalysts derived from metalloporphyrins in ethylbenzene oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(3): 398-404. ■
- batteries[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 30(9): 1650-1658.
- [14] Li M, Du H R, Kuai L, *et al.* Scalable dry production process of a superior 3D net-like carbon based iron oxide anode material for lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem*, 2017, 129: 12823-12827.
- [15] Yang X, Zhang X, Ma Y. Superparamagnetic graphene oxide Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2710-2714.
- [16] Zhao M Q, Zhang Q, Huang J Q, *et al.* Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3410.
- [17] Yang X Y, He Y S, Liao X Z. Improved graphene film by reducing restacking for lithium ion battery application[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27(11): 2583-2586.
- [18] Cheng M, Zhao H F, Zhao Z. The improvement of pitch activation by graphene for long-cycle Li-S batteries[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 4675-4683.
- [19] Pham-Cong D, Kim S J, Jeong S Y. Enhanced cycle stability of iron (II, III) oxide nanoparticles encapsulated with nitrogen-doped carbon and graphene frameworks for lithium battery anodes[J]. *Carbon*, 2018, 129: 621-630.
- [20] Jiang Y, Jiang Z J, Yang L F. A high-performance anode for lithium ion batteries: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres encapsulated in hollow graphene shells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11847-11856. ■