

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与氧化石墨烯复合材料 在锂电池中应用研究进展

刘金宝, 刘益林, 陈言伟, 蔺华林, 韩生\*

(上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418)

**摘要:**从锂离子电池负极材料的发展、制备, 以及电极材料的包覆方法方面叙述了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与氧化石墨烯复合材料在锂离子电池材料中的研究进展, 并展望了锂离子电池材料未来的发展方向。

**关键词:** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 氧化石墨烯; 锂离子电池

**中图分类号:** TM911

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)05-0036-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.010

## Progress of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene oxide composites in lithium battery

LIU Jin-bao, LIU Yi-lin, CHEN Yan-wei, LIN Hua-lin, HAN Sheng\*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** The research progress of ferric oxide and graphene oxide composite materials in lithium ion battery materials is reviewed from the point of the development of lithium ion battery anode materials, preparation and the method of electrode materials. The development directions of lithium ion battery anode materials in the future are prospected.

**Key words:** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; graphene oxide; lithium ion battery

目前, 石墨烯基电极材料中以包覆结构最为引人关注, 相比于石墨烯, 氧化石墨烯价格低廉, 易于制备, 石墨烯包覆的金属氧化物用作电极材料能够充分利用金属氧化物的储锂特性<sup>[1]</sup>, 石墨烯的导电性, 石墨烯作为结构骨架的机械性能<sup>[2-3]</sup>, 能够缓解充放电过程中的体积效应<sup>[4]</sup>, 增强复合材料导电性<sup>[5]</sup>, 从而提高电极材料电化学性能, 目前被研究人员认为具有优秀应用前景<sup>[6-7]</sup>。

在电能存储器件中, 电池因其充放电速率较慢, 从而限制了其在大电流充放电或是快速充放电场合的应用<sup>[8]</sup>。电容器因其能够快速充放电的独特性质, 在很多场合被广泛使用<sup>[9]</sup>。

金属氧化物材料因其独特的结构, 有利于电子与离子快速进出电极材料, 且能够改善充放电过程中不可避免的体积效应, 减缓多次循环后容量急剧衰减, 有利于维持电极材料结构稳定<sup>[10-12]</sup>, 从而吸引了大量关注与研究。

在锂离子电池负极材料中, 三氧化二铁越来越受到关注, 因为其超高理论容量(1 005 mAh/g)<sup>[13]</sup>、环境友好、安全、廉价。然而在充放电过程中, 三氧

化二铁因其导电性差, 体积效应明显等原因, 很大程度上限制了其作为锂离子电池负极材料的应用。研究人员经过不懈努力, 已经研发出不同形貌的三氧化二铁, 并且应用于锂离子电池, 表现出良好的电化性能<sup>[14]</sup>。

## 1 不同的方法制备三氧化二铁

### 1.1 固相法

严新<sup>[15]</sup>通过采用柠檬酸铁煅烧, 控制反应温度和反应时间, 成功制备出  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 此方法制备出的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径尺寸分布不均匀, 形貌不易控制, 成本高, 产率低。

### 1.2 气相法

Zhang 研究组<sup>[16]</sup>将铁片抛光处理, 用无氧异丙醇清洗干净后置于 750℃ 管工炉中加热处理 4 h, 制备出纳米条状三氧化二铁。

### 1.3 液相法

液相法因为实验过程容易控制、产物纯度高、产品形貌多样化等优点, 是目前制备三氧化二铁的最主要的方法, 主要可分为水热法、溶剂热法、模板法 3 种。

收稿日期: 2015-10-13; 修回日期: 2016-03-09

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41171250); 上海市教委科技创新重点项目(11ZZ179); 上海市教委重点学科建设项目(J51503); 上海市教委曙光计划项目(11SG54); 上海科技成果转化促进会联盟计划项目(LM201221); 上海科技转化促进会联盟计划项目(LM201344); 上海市教委助推计划项目(12ZT17); 上海市人才发展基金项目(201335)

**作者简介:** 刘金宝(1989-), 男, 硕士生; 韩生(1973-), 男, 教授, 研究方向为石油化工、精细化工、生物质化工、有机合成, 通讯联系人, 021-60877221, hansheng654321@sina.com。

### 1.3.1 水热法

水热法是以铁盐溶液为前驱体,在高温高压密封的水热条件下,铁离子经过水解、失水结晶、溶解、再结晶等一系列步骤,反应过程比较复杂,晶体颗粒大小不易控制,但是此法所得三氧化二铁颗粒纯度高,分散性好,成本低,目前此方法已可以制备出纳米线形、花形、多孔蜂窝形、纳米棒、空心球等多种形貌,应用于锂离子电池电极材料表现出良好性能<sup>[17-19]</sup>。

### 1.3.2 溶剂热法

溶剂热法是将铁盐分散在有机溶剂中,然后利用水热的原理,通过化学反应制备三氧化二铁固体。Basavaraja 研究组<sup>[20]</sup>用乙酰丙酮铁和过氧化氢在甲苯溶液中反应,然后将所得到的混合物在 160℃ 下溶剂热反应 8 h,取出反应釜,冷却至室温,将所得产物清洗数次,烘干,可以得到纳米级别的三氧化二铁。相比较于水热法,此法可以在较低温度下进行。

### 1.3.3 模板法

模板法是使用有机模板或是介孔材料等与铁的无机盐结合,铁离子通过化学反应沉淀在模板表面或模板的空隙位置,产生固定形貌,通过煅烧或化学溶解等手段去掉模板,即可得到形貌和颗粒大小可以控制的三氧化二铁。Wang 研究组<sup>[21]</sup>采用丙三醇为软模板,将硫酸亚铁溶解于混合溶剂中(丙三醇和水质量比为 1:7),充分搅拌后在 120℃ 以上水热 1 h 以上,可以得到空心球形三氧化二铁,应用于锂

离子电池负极材料,表现出优秀的性能。

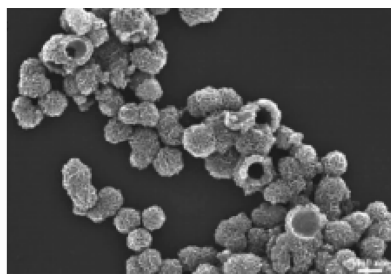


图1 球形中空三氧化二铁

## 2 包覆电极材料包覆方法

针对锂离子电池充放电过程中的体积效应、热效应、稳定性等原因,研究人员发现表面包覆是一种能够改进上述问题的简便有效的方法。该方法是在电极材料表面包覆一层薄而稳定的阻隔物,使电极材料与电解液分隔开,可有效提高材料热稳定性、结构稳定性、循环性和倍率充放电性。包覆方法主要有 2 类。①包覆电极薄膜,该法很难对所有粒子进行均匀包覆,包覆方法如射频磁控溅射法、等离子化学气相沉积法、脉冲激光沉积法等,目前对薄膜电极包覆方法较为昂贵,且不易于大量制备。②包覆电极材料,此法优点是所有粒子均可以被包覆,但是粒子之间的接触和电极的电子电导率会受到影响。此法操作比较简单,易于执行,十分适合大量生产。

(上接第 35 页)

[16] Miller J R, Koros W J. The Formation of chemically modified  $\gamma$ -alumina microporous membranes[J]. Separation Science and Technology, 1990, 25(13/14/15): 1257-1280.

[17] Bottino A, Capannelli G, Comite A, et al. Preparation and characterization of hydrophobic composite inorganic membranes for gas and vapour[J]. Procedia Engineering, 2012, 44: 748-750.

[18] Fang H, Gao J F, Wang H T, et al. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination via membrane distillation process[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 403/404: 41-46.

[19] Kujawa J, Rozička A, Cerneaux S, et al. The influence of surface modification on the physicochemical properties of ceramic membranes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 443: 567-575.

[20] 韦奇, 李健林, 宋春林, 等. 微孔二氧化硅膜的制备、氢气分离以及水热稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 133-139.

[21] Imai H, Morimoto H, Tominaga A, et al. Structural changes in sol-gel derived  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  films by exposure to water vapor[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 10(1): 45-54.

[22] Wei Q, Wang F, Nie Z, et al. Highly hydrothermally stable microporous silica membranes for hydrogen separation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(31): 9354-9359.

[23] Andr Larbot L G S K, Kujawski W. Water desalination using ceramic membrane distillation[J]. Desalination, 2004, 168: 367-372.

[24] Ren C, Fang H, Gu J, et al. Preparation and characterization of hydrophobic alumina planar membranes for water desalination[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 723-730.

[25] 尚双银, 方宏, 任春雷, 等. 膜蒸馏海水淡化用疏水性钪稳定氧化铝中空纤维膜的制备与表征[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 393-397.

[26] Gao N, Li M, Jing W, et al. Improving the filtration performance of  $\text{ZrO}_2$  membrane in non-polar organic solvents by surface hydrophobic modification[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1/2): 276-283.

[27] Meng T, Xie R, Ju X, et al. Nano-structure construction of porous membranes by depositing nanoparticles for enhanced surface wettability[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427: 63-72.

[28] 柯威, 高能文, 李梅, 等. 疏水性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面的化学稳定性[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2010, 32(6): 45-49. ■

## 2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是利用化学方法直接在材料表面沉淀物质,主要适用于金属氢氧化物和磷酸铝等细小的晶体,Cho 研究组<sup>[22]</sup>先用柠檬酸络合法制备出微米级  $\text{LiCo}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{VO}_4$ ,然后用湿化学法在其表面包覆一层氧化铝,用作电极材料表明其有良好的循环性。此法在溶液中易生成胶状物质,包覆均匀性很难达到理想状态。

## 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶凝胶法是利用含高化学活性组分的物质作为反应前驱体,在液相条件下将原料进行混合,并进行水解、缩合等化学反应,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,缓慢聚合,形成三维空间网状结构,经处理去掉流动性的溶剂和非体系物质,从而得到产物。Zheng 研究组<sup>[23]</sup>用溶胶-凝胶法制备出  $\text{SiO}_2$  包覆的  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ ,将该方法制备出的材料用于锂离子电池电极材料,实验表明,包覆材料的循环稳定性更好。但此法原料价格较贵,且使用大量有机溶剂,易污染环境。

## 2.3 表面活性剂法

表面活性剂法是利用表面活性剂的亲水基团和疏水基团的独特性质,通过静电作用与电极材料吸附在一起。如 Cho 研究组<sup>[24]</sup>用两性的表面活性剂在  $\text{LiCoO}_2$  表面包覆上  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粒子,实验过程中的 pH 控制较为严格。在等电点上连接在  $\text{LiCoO}_2$  表面的凝胶体表面活性剂—COOH 和—COO—,在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  表面和—OH 发生脱水反应,从而使  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  包覆在  $\text{LiCoO}_2$  表面。此法中加入的表面活性剂可能会破坏电池的电化学性能。

## 2.4 微乳液法

微乳液方法一般在油包水的水核内进行,由于不同水核内的晶核或粒子之间物质交换受阻,易于得到可以控制的粒子尺寸,Liu 研究组<sup>[25]</sup>将  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  的混合溶液滴加到环己烷和酚聚氧乙醚类非离子表面活性剂(NP9)的混合物中制备得到微乳液,将上述制得微乳液缓慢加入到  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中,经反应后,烘干、煅烧,可以在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  表面上包覆  $\text{LiCoO}_2$ ,此法制备出的包覆层比较均匀。

包覆电极材料的物质主要有无机氧化物、无机盐、单质、导电聚合物等。

无机氧化物包括金属氧化物、锂硼氧化物玻璃、二氧化硅等。无机盐包括各种锂盐、磷酸铝等。单质主要包括银粒子、碳膜等。导电聚合物主要包括各种聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAN)、聚二甲基二丙烯

氯化铵(PDDA)等。

随着石墨烯材料的开发与利用,石墨烯材料被广泛应用于包覆材料,实验研究表明,石墨烯是一种相当完美的包覆材料,石墨烯优异的导电性能能够改善金属氧化物的导电性问题,石墨烯优秀的机械性能能够减缓金属氧化物充放电过程中的体积效应,阻止金属氧化物颗粒团聚和破碎。

## 3 石墨烯基锂离子电池负极材料

目前锂离子电池正极材料如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  已经做到工业生产,但是负极材料除石墨材料能够工业生产之外,其他材料都因为各种原因,如容量不高、循环性能不稳定、工业制备困难等,而限制了其商业应用,所以高性能的负极材料仍有待开发<sup>[26]</sup>。其中,金属氧化物因为有很高的储锂能力,已经吸引了大量研究,但是金属氧化物主要问题表现在循环稳定性不佳,因此如何提高金属氧化物的循环稳定性是目前研究热点之一<sup>[27]</sup>。

目前研究表明,控制金属氧化物颗粒大小,制备出稳定、不同的结构,在表面包覆上碳质材料等方式可以有效增强金属氧化物的循环稳定性<sup>[28]</sup>。不同金属氧化物颗粒能够有效增加锂离子进出金属氧化物颗粒速率,减缓充放电过程中的体积效应,而且不同的结构不但能够提供额外储锂空间,也能够为金属氧化物的体积膨胀提供缓冲空间<sup>[29]</sup>;在负极材料表面包覆的导电的碳材料不仅可以直接提供储锂空间,提高电池容量,而且能改善金属氧化物电导率,有助于提高充放电过程中电子快速进出,并有效阻止活性物质在反复充放电过程中发生的团聚、破碎不良反应,进而有效提升复合材料的电性能<sup>[30]</sup>。石墨烯因其独特性能和结构成为了优秀的模板,用于构筑活性组分良好分散的复合材料,改进锂离子电池电极的电导性。

## 4 展望

金属氧化物类含孔材料由于合成机制不够完善,孔壁易塌陷,热稳定性差,导致比表面积低,孔体积较小。但是由于金属氧化物在光电方面的独特性能,同时,当今社会对光电高性能材料要求越来越高,因此高性能的材料将会引领新的创新。

(1)由于锂离子电池负极材料的性质不同,需要根据不同负极材料的特点选定不同的包覆材料和不同的包覆方法,传统的方法在包覆均匀性、生产价格、环境友好、普适性等方面有待改进。

(2) 石墨作为目前最常用的锂离子电池的负极材料,但其自身的理论容量不高,因此高性能的负极材料成为目前开发的当务之急,金属氧化物类负极材料因其超高的容量吸引了大量关注,但是金属氧化物电极材料的稳定性与规模化生产等问题亟需解决,谁能研发一种电化学性能稳定,且易于规模化生产的锂离子电池的负极材料,谁将在未来占有重大优势。

(3) 将三氧化二铁用作锂离子电池负极材料是非常具有挑战性的问题之一,如何抑制三氧化二铁充放电过程中的体积效应,如何在不损失比容量的条件下改善其充放电过程中的稳定性,都是重要问题。

### 参考文献

- [1] Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, *et al.* Graphene, the new nanocarbon[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(17): 2457–2469.
- [2] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228–240.
- [3] Zhen X, Chao G. Aqueous liquid crystals of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2908–15.
- [4] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448: 457–460.
- [5] Goki E, Giovanni F, Manish C. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(5): 270–274.
- [6] Tombros N, Tanabe S, Veligura A, *et al.* Anisotropic spin relaxation in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(4): 238–242.
- [7] Heersche H B, Pablo J H, Oostinga J B, *et al.* Bipolar supercurrent in graphene[J]. *Nature*, 2007, 446(7131): 56–59.
- [8] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958 80(6): 1339–1339.
- [9] Liu Z, Wang H, Fang L, *et al.* Improving the high-temperature performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel by micro-emulsion coating of  $\text{LiCoO}_2$  [J]. *Journal of Power sources*, 2002, 104(1): 101–107.
- [10] Luo J, Xia X, Luo Y, *et al.* Rationally designed hierarchical  $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  hollow nanostructures for improved lithium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(6): 737–743.
- [11] Ba J, Polleux J, Antonietti M, *et al.* Non-aqueous synthesis of tin oxide nanocrystals and their assembly into ordered porous mesostructures[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(20): 2509–2512.
- [12] Wang Y, Su F, Lee J Y, *et al.* Crystalline carbon hollow spheres, crystalline carbon- $\text{SnO}_2$  hollow spheres, and crystalline  $\text{SnO}_2$  hollow spheres; Synthesis and performance in reversible Li-ion storage[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(37): 1347–1353.
- [13] Schmidt W. Microporous and mesoporous materials[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 14(9): 269–279.
- [14] Huang X, Wang M, Willinger M G, *et al.* Assembly of three-dimensional hetero-epitaxial  $\text{ZnO}/\text{ZnS}$  core/shell nanorod and single crystalline hollow  $\text{ZnS}$  nanotube arrays[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7333–7339.
- [15] 严新. 固相法制备氧化铁纳米粒子[J]. *盐城工学院学报: 自然科学版*, 2002, 15(4): 24–26.
- [16] Zhang Z, Lu J P, Yun T, *et al.* Desorption of ambient gas molecules and phase transformation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures during ultra-high vacuum annealing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(3): 1509–1517.
- [17] Lin Y M, Abel P R, Heller A, *et al.*  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanorods as anode material for lithium ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, (2): 2885–2891.
- [18] Sun B, Horvat J, Kim H S, *et al.* Synthesis of mesoporous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(44): 18753–18761.
- [19] Liu H, Wang G, Park J, *et al.* Electrochemical performance of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanorods as anode material for lithium-ion cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6): 1733–1736.
- [20] Basavaraja S, Balaji D S, Bedre M. D, *et al.* Solvothermal synthesis and characterization of acicular  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2011, 34(7): 1313–1317.
- [21] Wang B, Chen J S, Wu H B, *et al.* Quasiemulsion-templated formation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hollow spheres with enhanced lithium storage properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(43): 17146–17148.
- [22] Cho J, Kim T J, Kim J, *et al.* Synthesis, thermal, and electrochemical properties of  $\text{AlPO}_4$ -coated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode materials for a Li-ion cell[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(11): A1899–A1904.
- [23] Zheng Z, Tang Z, Zhang Z, *et al.* Surface modification of  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$  spinels for improved capacity retention[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3): 317–321.
- [24] Cho J. Direct micron-sized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particle coating on  $\text{LiCoO}_2$  cathode material using surfactant[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 160(s3/4): 241–245.
- [25] Liu Z, Wang H, Fang L, *et al.* Improving the high-temperature performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel by micro-emulsion coating of  $\text{LiCoO}_2$  [J]. *Journal of Power sources*, 2002, 104(1): 101–107.
- [26] 杨永岗, 陈成猛, 温月芳, 等. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(3): 193–200.
- [27] 杨全红, 吕伟, 杨永岗, 等. 自由态二维碳原子晶体-单层石墨烯[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(2): 97–103.
- [28] Cao A M, Hu J S, Liang H P, *et al.* Self-assembled vanadium pentoxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(28): 4391–4395.
- [29] Angang D, Nan R, Yi T, *et al.* General synthesis of mesoporous spheres of metal oxides and phosphates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(17): 4976–4977.
- [30] Lohmann C, Wong R O. Regulation of dendritic growth and plasticity by local and global calcium dynamics[J]. *Cell Calcium*, 2005, 37(5): 403–409. ■