

DOI: 10.13208/j.electrochem.130722

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 101-104

Artical ID:1006-3471(2014)02-0101-04

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$ 负极制备及其 电化学性能研究

蔡默超, 蔡森荣, 郑明森, 董全峰\*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用溶剂热法一步合成纳米尺寸  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料(直径约为 15 nm), 其颗粒尺寸均一, 且均匀分散于石墨烯表面. 电化学测试结果表明, 该复合物电极具有良好的循环和倍率性能,  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下 100 周期循环比容量稳定在  $709 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率高达 95.8%;  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度, 其比容量仍高达  $482 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**关键词:** 溶剂热法;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 负极材料; 纳米材料

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池, 传统的碳负极材料(如石墨, 理论容量为  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 已经不能满足高能量密度及高功率密度化学电源的要求. 与碳材料相比, 转化反应的过渡金属钴氧化物有更高的理论比容量已引起广泛关注<sup>[1-2]</sup>. 然而钴价格昂贵、有毒性, 因此探索部分取代钴氧化物的其它过渡金属元素, 调控该取代双金属氧化物金属元素比例, 可改善材料的能量密度及工作电压<sup>[6]</sup>. 如具有优良化学稳定的尖晶石结构  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  锂离子电极负极材料, 其理论容量为碳材料的 2 倍<sup>[7-10]</sup>.

目前,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的合成方法主要有溶胶凝胶法<sup>[11]</sup>、共沉淀法<sup>[12]</sup>和模板法<sup>[13]</sup>等, 这些方法制得的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  材料小倍率的循环性能仍较差. Li 等<sup>[13]</sup>合成了微孔结构的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 首周期放电比容量高达  $1782 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但因其电子电导率低, 循环过程中体积变化大, 其循环性能仍未提高. 若将材料纳米化并与导电的碳材料(如石墨烯等)复合可改善材料的倍率和循环性能<sup>[14-15]</sup>.

本文以 DMF 作为反应溶剂, 用溶剂热法在较低的温度下一步合成尺寸和形貌可控的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料, 以期改善电极的循环性能.

## 1 实 验

### 1.1 材料制备

将 0.5 g P123 分散在 25 mL 三次蒸馏水和 100 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶液中, 剧烈搅拌 10 min, 又加入 0.08 g 氧化石墨烯(GO, 改进 Hummers 法制备), 继续搅拌 30 min, 加入  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (铁、钴摩尔比为 1:1), 再搅拌 2 h, 然后将该混合物转移至聚四氟乙烯反应釜,  $180^\circ\text{C}$  水热反应 4 h. 最后将该反应物抽滤、洗涤,  $60^\circ\text{C}$  真空烘干 12 h, 氮气氛  $300^\circ\text{C}$  煅烧 4 h 即可.

### 1.2 形貌与物相分析

使用 Philips Panalytical X'pert PRO X-射线衍射粉末射仪(荷兰帕纳科)采集材料的 XRD 谱图. 使用 Pyris Diamond 型 TG/DTA 热分析仪(美国 Perkin Elmer)对测试材料进行热重曲线分析(TGA). 使用 JEM-1400 透射电镜(TEM, 日本电子株式会社)观察材料形貌.

### 1.3 电池组装与测试

将活性材料、导电剂 Super-P、粘结剂 LA(5% n-lauryl acrylate 乳液)按质量比 8:1:1, 以适量无水乙醇及三次蒸馏水分散剂混合, 行星球磨机均匀混料( $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 6 h). 将该混合物涂覆于铜箔上, 真空干燥, 与金属锂片负极、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  (体积比 1:1:1)电解液、Celgard 2400

收稿日期: 2013-07-22, 修订日期: 2013-08-01 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 200933005, No. 21021002)、国家 973 计划项目(No. 2009CB220102)、厦门市纯电动汽车重大专项(I 期)(No. 3502Z20121002)和国家基础科学人才培养基金项目(No. J1210014)资助

隔膜, 在 Ar 气氛手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池. 使用深圳新威 BTS-5 电池测试仪测试电极恒电流充放电曲线, 电位区间 0.02 ~ 3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

## 2 结果与讨论

图 1 给出材料 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 的 XRD 衍射谱图(A)及 TG 曲线(B). 如图 1A 所示, 所制备复合材料的主要衍射峰位于  $2\theta = 30.1^\circ$ 、 $35.3^\circ$ 、 $43.1^\circ$ 、 $56.9^\circ$ 、 $62.5^\circ$  处, 与尖晶石结构的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No.01-079-1744) 标准谱图相似, 且分别对应于 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 (200)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面. 样品  $24^\circ$  附近出现的一个小包峰对应着石墨烯 (002) 晶面, 此外无其它杂相峰. 据 Scherrer 公式, 对尖晶石结构 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 (311) 晶面对应的谱峰进行计算, 其样品颗粒尺寸在 15 nm 左右. 从图 1B 的 TG 曲线可计算出该材料碳含量为 16%, 即 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量为 84%.

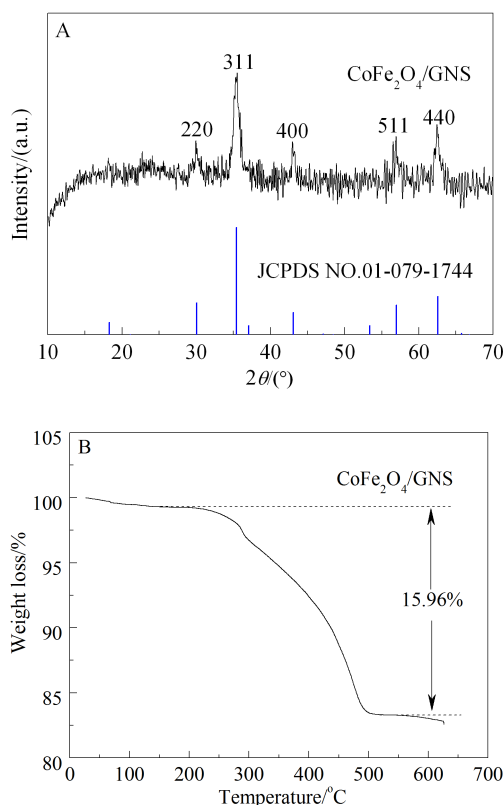


图 1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 的 XRD 谱图(A)和 TG 曲线(B)

Fig. 1 XRD pattern (A) and TG curve (B) of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS

图 2 给出 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 复合材料的 TEM 照片. 如图 2 所示, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 复合材料颗粒大小

均一. 其纳米尺寸颗粒可有效缩短锂离子的迁移路径、减少扩散时间, 84% 含量的颗粒可均匀地铺展于石墨烯上, 不易发生团聚. 颗粒间的空隙不仅可以承受充放电过程的体积膨胀, 又利于材料与电解液间的接触.

图 3 为 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 复合材料电极的倍率性能曲线. 如图所示, 电流密度从  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  逐升至  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而后又调回至  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 各倍率充放电 5 周期循环.  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度, 复合材料电极第 5 周期的可逆放电比容量分别为  $888 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $803 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $681 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $588 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $482 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 当电流密度又调回至  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 该电极仍呈现高达  $674 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  比容量, 说明大电流充放电后电极仍保持较稳定的结构. 其优异的倍率性能主要归因于纳米尺寸的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 复合材料不仅可有效地缩短锂离子的迁移路径、减少锂离子扩散时间, 而且能够增大与电解液的接触面积, 使离子有效地传

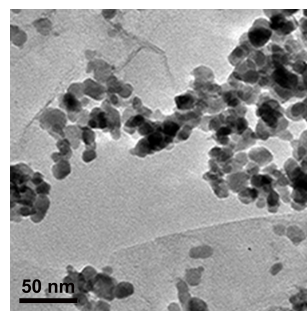


图 2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS

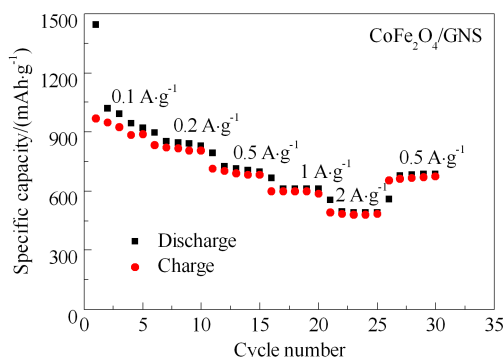


图 3 CR2016 扣式电池 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS 复合材料电极的倍率性能曲线

Fig. 3 Rate performance of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNS nanocomposite measured by CR2016 type coin cell

输. 高电导率的石墨烯导电骨架还可大大提高材料的电子传输速率.

图4给出  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  电极  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度首、次及第50周期的充放电曲线, 电压区间  $0.02 \sim 3.0 \text{ V}$ . 如图所示,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料电极首周期放电曲线在  $0.8 \text{ V}$  左右存在着一个较宽且稳的放电平台, 对应于  $\text{Li}^+$  嵌入至  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶格并生成  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Co}$ . 在充电过程,  $1.5 \text{ V} \sim 2.0 \text{ V}$  平台则对应着  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$  的氧化, 这和文献报道一致<sup>[15]</sup>.  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度, 首周期放电容量  $1446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 充电容量  $968 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其库仑效率为  $67\%$ . 首周期较高的不可逆容量损失来源于电解液的分解、石墨烯表面多出的储锂位以及高比表面纳米颗粒边缘地带的储锂位等, 这与其它高比表面纳米颗粒电极的特性类似<sup>[16-17]</sup>. 该电极  $2 \sim 50$  周期循环的可逆比容量和容量保持率均较佳, 说明电极具有较好的循环性能.

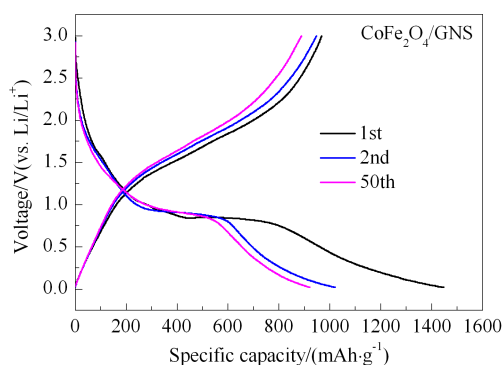


图4 CR2016 扣式电池  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料电极  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度的充放电曲线

Fig. 4 The discharging-charging curves of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  nanocomposites at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  measured by CR2016 type coin cell

图5为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料电极  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度活化5周期后在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能曲线.  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 首周期比容量  $740 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 100 周期循环比容量  $709 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率高达  $95.8\%$ . 这是由于纳米尺度电极材料可较大限度缓冲充放电过程中体积膨胀应力, 减缓材料粉化碎裂. 此外, 纳米尺寸的活性物质与石墨烯复合之后, 其碳骨架能为材料的体积变化提供适宜的空间.

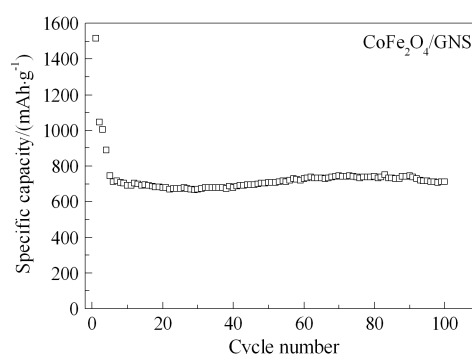


图5 CR2016 扣式电池  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料电极的循环寿命曲线

Fig. 5 Cycle performance of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  nanocomposite measured by CR2016 type coin cell

### 3 结 论

溶剂热法合成纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料, 其  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  颗粒大小均一, 约为  $15 \text{ nm}$  左右, 且均匀地分散在石墨烯表面. 纳米尺寸  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  复合材料电极不仅可有效地缩短锂离子的迁移途径、增大与电解液的接触面积、较大限度减缓材料充放电过程体积膨胀应力、稳定材料结构, 石墨烯导电骨架还可提高电子传输速率, 延长电极循环寿命 ( $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度 100 周期循环容量保持率  $95.8\%$ ), 有效地提高材料的倍率性能 ( $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度比容量仍有  $482 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### 参考文献(References):

- [1] Li Y G, Tan B, Wu Y Y. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability[J]. Nano Letters, 2008, 8(1): 265-270.
- [2] Shim H W, Jin Y H, Seo S D, et al. Highly reversible lithium storage in bacillus subtilis-directed porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures[J]. ACS Nano, 2010, 5(1): 443-449.
- [3] Li Z H, Zhao T P, Zhan X Y, et al. High capacity three-dimensional ordered macroporous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as anode material for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (15): 4594-4598.
- [4] Vidal-Abarca C, Lavela P, Tirado J L. A Fe-57 Mössbauer spectroscopy study of cobalt ferrite conversion electrodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (16): 6978-6981.
- [5] Guo X W, Lu X, Fang X P, et al. Lithium storage in hollow spherical  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  as anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12

- (6): 847-850.
- [6] Cherian C T, Reddy M, Rao G S, et al. Li-cycling properties of nano-crystalline  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(5): 1823-1832.
- [7] Zhang Z L, Wang Y H, Zhang M J, et al. Mesoporous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanospheres cross-linked by carbon nanotubes as high-performance anodes for Lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(25): 7444-7450.
- [8] Wu L J, Xiao Q Z, Li Z H, et al.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite fibers as anode materials for lithium-ion batteries with stable and high electrochemical performance[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 215: 24-28.
- [9] Vidal-Abarca C, Lavela P, Tirado J L. On the role of faradaic and capacitive contributions in the electrochemical performance of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as conversion anode for Li-ion cells[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(13/14): 616-622.
- [10] Chu Y Q, Fu Z W, Qin Q Z. Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(27): 4915-4921.
- [11] Lavela P, Tirado J L, Womes M, et al. Elucidation of capacity fading on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  conversion electrodes for lithium batteries based on Fe-57 mossbauer spectroscopy[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156 (7): A589-A594.
- [12] Yang X H, Xiong W, Zhang Z. Electrochemical properties of submicron cobalt ferrite spinel through a co-precipitation method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 277(1/4): 467-470.
- [13] Li Z H, Zhao T P, Zhan X Y, et al. High capacity three-dimensional ordered macroporous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(15): 4594-4598.
- [14] Liu S Y, Xie J, Fang C C, et al. Self-assembly of a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /graphene sandwich by a controllable and general route: Towards a high-performance anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (37): 19738-19743.
- [15] He P, Yang K, Wang W, et al. Reduced graphene oxide- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composites for supercapacitor electrode[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, 49(4): 359-364.
- [16] Yang S B, Sun Y, Chen L, et al. Porous iron oxide ribbons grown on graphene for high-performance lithium storage[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 427.
- [17] Liu H, Du X Y, Xing X R, et al. Highly ordered mesoporous  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  materials with enhanced performance for gas sensors and lithium ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(6): 865-867.

## Preparation and Electrochemical Performances of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$ Nanocomposites as Anode Material for Lithium Ion Battery

CAI Mo-chao, CAI Sen-rong, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng\*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  was synthesized by a simple one-pot solvothermal method. The results obtained by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) showed that the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles with sizes of 15 nm dispersed on the surface of graphene uniformly. Electrochemical tests indicated that the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GNS}$  nanocomposite exhibited excellent cyclic stability with almost 95.8% capacity retention after 100 cycles at the current density of  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  and delivered a high reversible capacity of  $482 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at the current density of  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Key words:** solvothermal method;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; anode material; nanoparticle