

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( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  利用率, 抑制纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的团聚, 从而制得稳定、高性能的锂离子电池负极材料.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 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<sup>[1-2]</sup>. 商用的锂离子电池负极材料石墨的理论容量只有  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 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<sup>[4-5]</sup>. 各种过渡金属氧化物, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[6-7]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[8-9]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[10-11]</sup>、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[12-13]</sup> 和  $\text{TiO}_2$ <sup>[14-15]</sup> 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<sup>[16-17]</sup>. 其中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  理论容量高( $1007 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、成本低已备受关注<sup>[2, 16]</sup>. 但  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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<sup>[18]</sup>.

为克服以上问题, 人们研究了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的各种微观结构如纳米管<sup>[19]</sup>、空心结构<sup>[6]</sup>、纳米片<sup>[20]</sup>、纳米线<sup>[21]</sup>等, 以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的各种复合物如碳  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ <sup>[18]</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  的核壳结构<sup>[22-23]</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ <sup>[2, 7]</sup>等. Sun 等<sup>[18]</sup>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<sup>[22]</sup>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<sup>[7]</sup>制备了纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$  复合物,  $0.1\text{C}$  (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%<sup>[24]</sup>. 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均匀负载于 3D HPG 上, 提高了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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,  $80^\circ\text{C}$  搅拌至浆糊状, 室温静置 6 h,  $70^\circ\text{C}$  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  $850^\circ\text{C}$ , 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

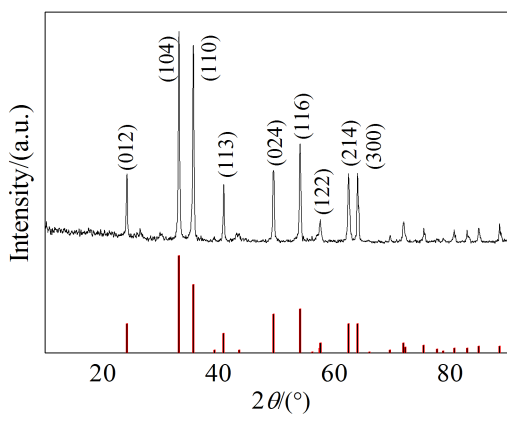


图 1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 的 XRD 衍射谱图(为便于比较图中给出了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  标准谱)

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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

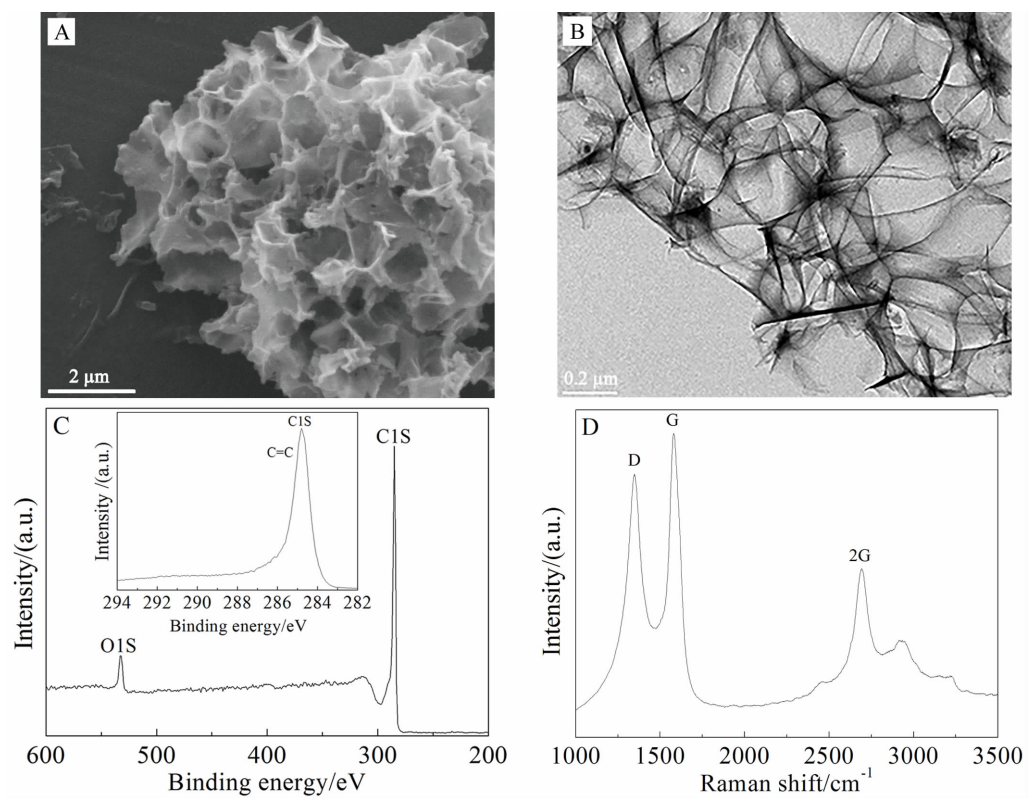


图 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 的 SEM 照片(A)、TEM 照片(B)、XPS(插图 C1s)谱图(C)和拉曼光谱图(D)

Fig. 2 SEM image (A) and TEM image (B), XPS (inset C1s) spectra (C) and Raman spectrum (D) of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 和标准的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  XRD 谱图。由图知,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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 ( $26.2^\circ$ ) 不是很明显, 可能是由于纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的特征峰太强<sup>[2]</sup>, 大部分 3D HPG 被纳米

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒分离<sup>[25]</sup>。

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 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ )、G 峰 ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) 和 2D 峰 ( $2700\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[24]</sup> 特征峰, 说明 3D HPG 具有类

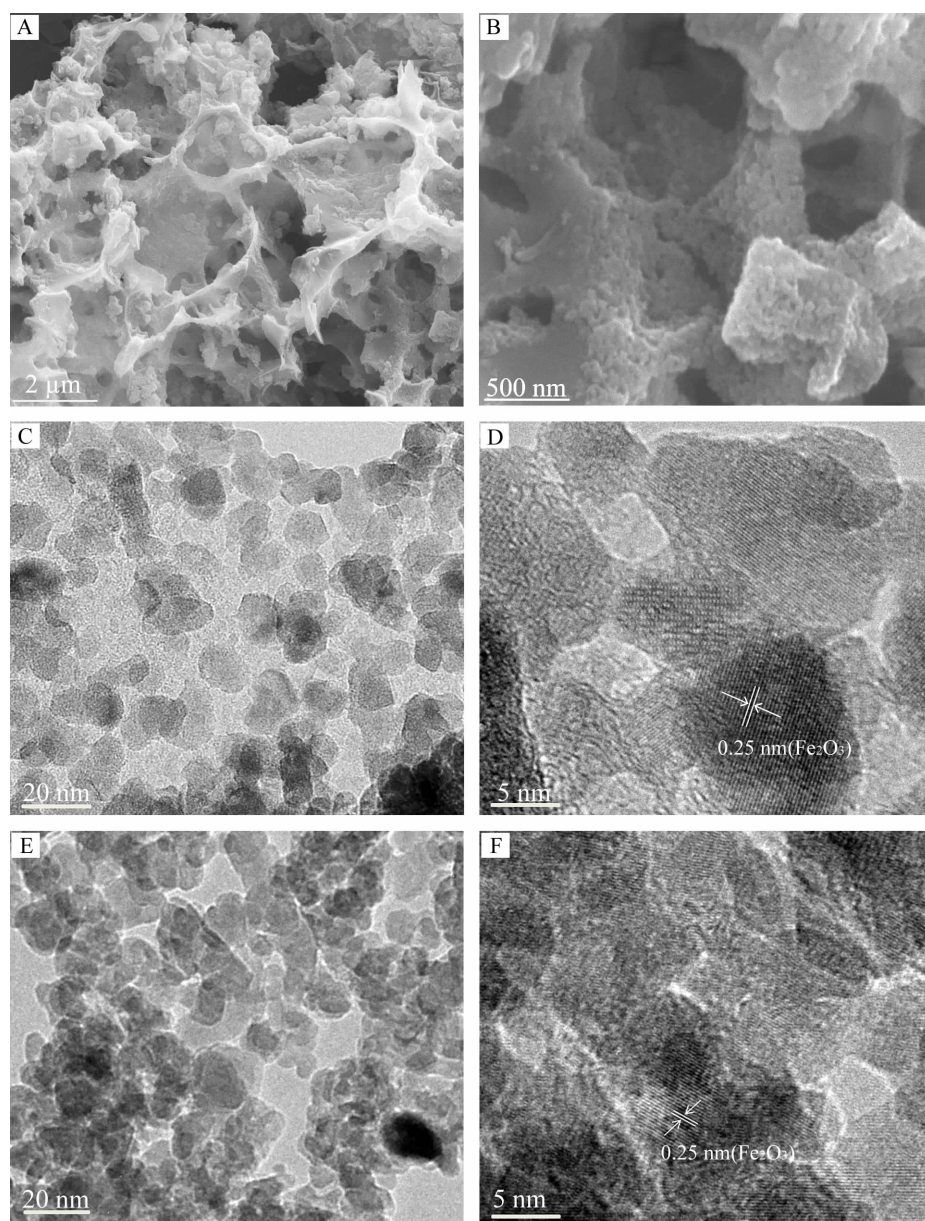


图 3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 的 SEM (A、B 不同倍率) 照片和 TEM (C、D) 照片、纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 TEM (E、F 不同倍率) 照片  
Fig. 3 SEM images (A, B) and TEM images (C, D) of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG, and TEM images (E, F) of the pure  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



石墨烯结构.

图 3 是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 的 SEM 和 TEM 照片. 从图 3A 可知, 与未负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 3D HPG 的结构一样,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 呈现独特相通的三维大孔网络状<sup>[24]</sup>, 其中的大孔和介孔更有利于  $\text{Li}^+$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均匀地负载在 3D HPG 的孔壁上, 提高了纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的利用率. 图 3C 是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 的 TEM 照片, 可以进一步清晰地观察到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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

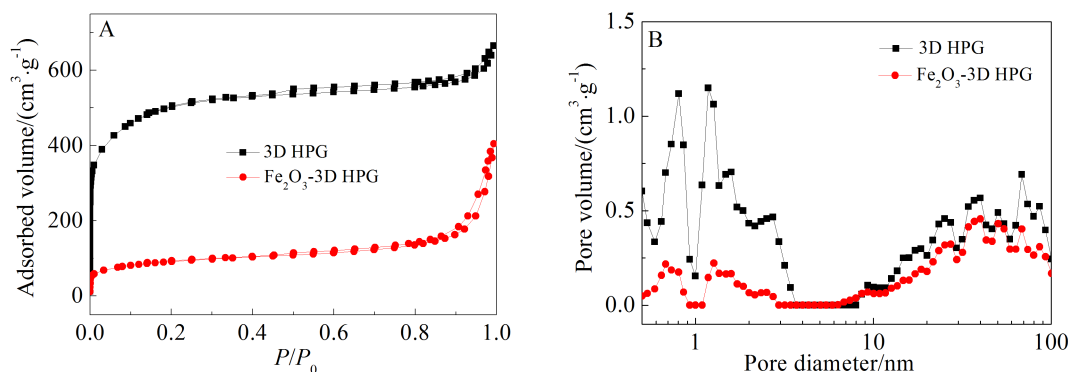


图 4 3D HPG 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 的等温吸脱附曲线(A)和 DFT 孔径分布(B)

Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (A) DFT pore-size distribution curves (B) of the 3D HPG and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG

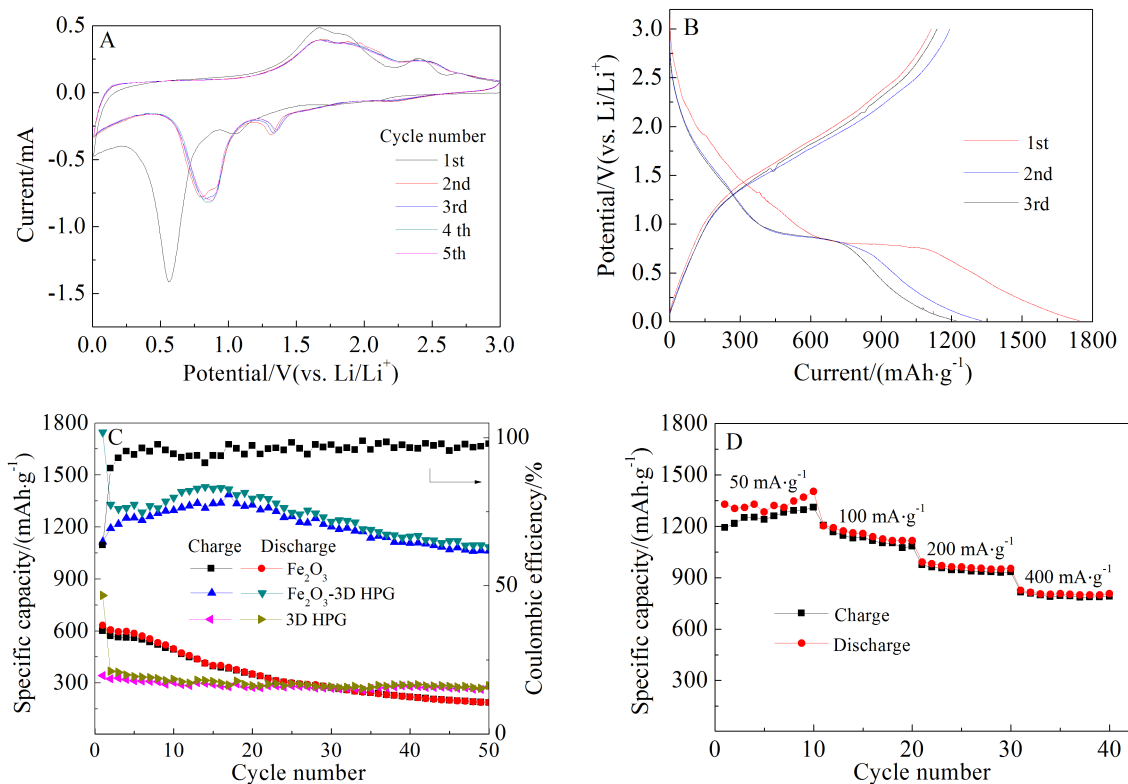


图 5 A.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 电极循环伏安曲线, 扫速  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; B. 恒流充放电曲线, 电流密度  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 电位范围  $0.01 \sim 3 \text{ V}$ ; C.  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度寿命曲线; D.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 不同倍率性能曲线

Fig. 5 Electrochemical performance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $0.01 \text{ V}$  and  $3 \text{ V}$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 TEM 照片,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  容易团聚, 其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒粒径大约在 20 ~ 40 nm (图 3E).

图 4 是 3D HPG 负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 和 3D HPG 呈多级孔结构, 但  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量为 64.3%.

图 5A 是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^0$ , 1.33 V 处少量  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ [21,26]. 正扫过程可观察到 2 个氧化峰, 相对应于  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的可逆氧化. 图 5B 是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG、纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、3D HPG 电极的寿命曲线. 从图可知, 纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 容量高于其理论容量是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -3D HPG 中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒较小, 造成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的自转化性能, 即放电形成的  $\text{Li}_2\text{O}$  可以在充电时可逆地转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 使形成的 SEI 膜减少, 整体锂离子嵌入/脱出的量增大[227-29]. 图 5D 为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均匀分布并提供稳定的构架以缓冲充放电过程  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的体积膨胀, 更利于  $\text{Li}^+$  的嵌入迁出, 增强复合物的导电性, 抑制  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的团聚, 从而提高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  锂离子电池负极的容量和稳定性.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{MnO}_2$  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  $\text{MnO}_2$ /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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  (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.  $\text{CoCO}_3$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanorods with superior lithium-storage capabilities [J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(9): 4036-4040.

## Nanosized $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, and effectively enhance the mechanical strength of the matrices during volume changes as well as improve the utilization rate of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and suppress the aggregation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; anode materials; Li ion batteries; three dimensional hierarchical porous graphene-like matrix; electrochemistry