

三维 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 复合负极材料的 电化学性能研究

马小彪^{1,2} 陈思浩^{3*} 黎朝晖² 胡 林²

(1.上海工程技术大学服装学院,上海 201620;2.威胜集团有限公司,长沙 410205;
3.上海工程技术大学化学化工学院,上海 201620)

摘 要 通过水热法制备出纳米 Fe_2O_3 颗粒吸附于三维网状结构的碳纳米纤维(BC-CNFs)中,得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的电化学性能相对于聚集的 Fe_2O_3 纳米颗粒有很大的提高,表明在整个电极循环过程 BC-CNFs 对与 Fe_2O_3 的机械稳定性和导电性以及防止纳米颗粒聚集起到关键性的作用,并且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 网状结构中存在大量的相互连接的多孔结构,有助于锂离子的快速分散和传递。以 200mA/g 的电流循环 100 次具有 500mAh/g 稳定的比容量,其较高的可逆容量和良好的倍率性能主要归因于三维网状多孔结构以及 Fe_2O_3 纳米颗粒在其内部纤维表面良好的分散性。

关键词 碳纳米纤维,细菌纤维素,复合材料,电化学性能

Research on electrochemical performance of anchoring Fe_2O_3 nanoparticle on three-dimensional carbon nanofiber

Ma Xiaobiao^{1,2} Chen Sihao³ Li Zhaohui² Hu Lin²

(1.Fashion College,Shanghai University of Engineering Science,Shanghai 201620;
2.Wasion Group Co.,Ltd.,Changsha 410205;3.College of Chemistry and
Chemical Engineering,Shanghai University of Engineering Science,Shanghai 201620)

Abstract Nano Fe_2O_3 was anchored on three-dimensional (3D) carbon nanofiber (CNFs) aerogels ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$) by hydrothermal route.The significant improved cycling performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ when compared to the bare Fe_2O_3 clearly indicated that the introduced BC-CNFs played a critical role in mechanically and electrically binding Fe_2O_3 nanoparticles together at the whole electrode scale,and also offering numerous interconnected voids in the porous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ hybrid which was favorable for the fast diffusion and transport of lithium ions.In addition to its excellent flexibility,a stable capacity of 500mAh/g for up to 100 cycles was also higher than most of carbon- Fe_2O_3 hybrids.The high reversible capacity and excellent rate capability were attributed to its 3D porous network structure with well-dispersed Fe_2O_3 nanoparticles on the surfaces of CNFs.

Key words carbon nanofiber,bacterial cellulose,composite,electrochemical performance

对于三维碳/ Fe_2O_3 复合材料已有大量的研究^[1-2],三维纳米结构拥有大的比表面积对于锂离子的嵌入/嵌出,相互交联的网状结构能够提高电子的快速移动能力,以及多孔结构能够使电解液快速分散和缓冲金属氧化物在嵌锂脱锂过程中的体积变化^[3]。

近来一种新型低成本的三维纳米碳纤维能够通过细菌纤维素(BC)湿凝胶原材料采取简单有效的方法而大量制备,细菌纤维素是一种通过微生物发

酵而大规模生产的生物高分子材料,具有成本低、可降解、产业化生产等一系列优势,更重要的是以细菌纤维素为前驱体制备成碳纳米纤维后具有很好的导电性和灵活性能^[4]。

因此,通过水热法制备出纳米 Fe_2O_3 颗粒吸附在三维的碳纳米纤维(BC-CNFs)的网络结构中,表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 拥有和原始 BC 膜相同的三维相互交联纤维网状结构,并且相比 Fe_2O_3 纳米颗粒其电化学性能有很大的提高。

1 实验部分

1.1 BC-CNFs 的制备

将 BC 湿膜用去离子水反复清洗放入不锈钢盘中,倒入一定量体积的液氮使 BC 湿膜瞬间凝固以稳定其结构,待液氮挥发完全后把其放入冷冻干燥机中 -50°C 在 80Pa 的真空度条件下进行 12h 冷冻干燥,制备出 BC 气凝胶。取适当大小的 BC 气凝胶膜放入管式炉中,通入高纯氮气,以 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热到 300°C 保温 2h 稳定其结构,同样再以 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到 700 和 800°C 分别保温 2h 完成碳化过程,形成具有三维网状结构的黑色膜 BC-CNFs。

1.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 复合材料的制备

量取 30mL 去离子水于烧杯中边搅拌边加入 0.31g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,随后分别加入适量的尿素,3mL 乙二醇及 3mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌 1h,使各种添加成分均匀混合。取适当大小的 BC-CNFs 浸没其中静置一段时间后取出。将湿膜放入到 50mL 反应釜中,其内含有 10mL 上述混合溶液,密封放入恒温电热鼓风干燥箱中 150°C 加热 10h。反应完成后进行干燥得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 复合材料备用。

在无 BC-CNFs 情况下采取相同的操作制备 Fe_2O_3 纳米颗粒。

1.3 表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU8010 型,日本日立公司)观察纤维的形貌;采用 X 射线衍射仪(XRD, D2-Phaser 型,德国布鲁克分析仪器公司)对样品进行分析, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15416\text{nm}$ 单色器)射线,扫描 $2\theta = 5 \sim 80^{\circ}$;采用拉曼光谱仪(Lab RAM Aramis 型,法国 HJY 公司)测定碳基复合材料的结构和形态,激发波长为 514.5nm,功率为 3mW,扫描范围 $200 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 。

1.4 电化学性能测试

负极材料电极的制作,负极材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 或 Fe_2O_3 纳米颗粒、导电剂(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF)以 8:1:1 质量比作成浆料,同时以适当的方法做成极片,在充满 Ar 的手套箱中组装成纽扣电池。采用蓝电电池测试系统进行恒流充放电测试,电压范围 0.01~3V,充放电测试电流大小为 200mA/g,循环 3 次,倍率性能测试首先在小电流循环 3 次对其结构进行活化,然后再以 0.1、0.2、0.3、0.5、1、2 和 4C 的倍率各循环 10 次进行充放测

试,循环性能测试以 200mA/g 的电流密度进行并循环 100 次。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

为了分析 BC、 Fe_2O_3 、BC-CNFs 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的形态和结构,对四者进行 SEM 分析,结果见图 1。

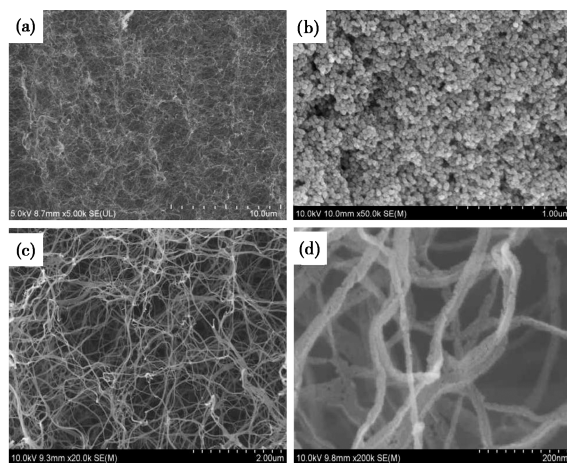


图 1 试样的 SEM 图

[(a)BC; (b) Fe_2O_3 ; (c)BC-CNFs; (d) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$]

由图 1(a)可知,相互交联的纤维组成高度三维网状的多孔结构,与 Wang 等^[5]研究相一致。由图 1(c)可知,BC-CNFs 同样具有大量的相互交联纤维组成的多孔网状结构,独特的结构使 BC-CNFs 有较低的堆积密度 $10\text{mg}/\text{cm}^3$,以及较好的导电性 $0.25\text{S}/\text{cm}$, Fe_2O_3 在纤维网状结构中并未影响其结构完整性[图 1(d)]。由图 1(d)可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 保持了稳定的三维网状结构, Fe_2O_3 纳米颗粒均匀聚合在纤维表面而未出现堆积现象,而图 1(b)中有大量的 Fe_2O_3 聚集,证实 BC-CNFs 对于 Fe_2O_3 纳米颗粒的均匀分布生长起到了关键性的作用。

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为 BC-CNFs 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的拉曼光谱图。由图可知,在不同温度条件下制备的 BC-CNFs,在 1340 和 1590cm^{-1} 处出现明显的峰,分别命名为 D 峰和 G 峰,采用无序结构的 D 峰与石墨结构的 G 峰的积分强度比($R = I_D/I_G$)来表征纳米碳纤维的石墨化程度,随着温度的变化 R 值由 0.84 变到 0.86。这个结论和已发表的研究成果相一致^[4]。因此,碳化温度的升高导致无序碳的量增加。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的 R 值相对于 700°C 所制 BC-

CNFs 有所增加, 从 0.84 变化到 1.17, 这是因为 Fe_2O_3 晶体材料引入到纳米碳纤维中致使其碳的无序性增加。

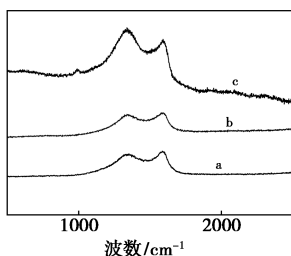


图 2 BC-CNFs(a 为 700℃ 和 b 为 800℃) 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ (c) 的拉曼光谱谱图

2.3 XRD 分析

图 3 为 BC、BC-CNFs 和 BC-CNFs/ Fe_2O_3 的 XRD 谱图。由图 3 曲线 (a) 可知, 在 $2\theta = 14.6^\circ$ 、 16.9° 和 22.8° 处有 3 个主要的特征峰分别对应于纤维素 I 型结构的 (110)、(110) 和 (200) 晶面。由图 3 曲线 (b) 可知, 在 $22\theta = 4^\circ$ 和 43° 有两个峰较宽而且弱的衍射峰, 分别对应于石墨的六边形 (002) 和 (100) 晶面。由图 3 曲线 (c) 可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 在 $2\theta = 33.2^\circ$ 、 35.7° 、 40.9° 、 49.5° 、 54.1° 和 64.1° 处都出现明显的衍射峰, 分别对应于 (104)、(110)、(113)、(024)、(116) 和 (300) 晶面, 显示出单一的物相。且其各晶面都可以很准确的与赤铁矿 (JCPDS NO. 33-0664. $a = 5.035\text{\AA}$, $b = 5.035\text{\AA}$, $c = 13.749\text{\AA}$) 对应。同时在 $2\theta = 43^\circ$ 处有一个峰较宽且弱的衍射峰, 对应于石墨化碳的 (100) 晶面, 说明有炭材料的存在。

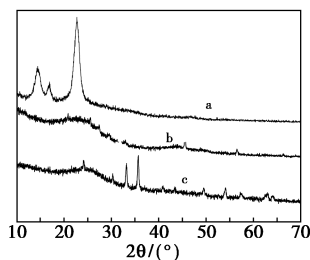


图 3 BC(a)、BC-CNFs(b) 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ (c) 的 XRD 谱图

2.4 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 及 Fe_2O_3 的电化学性能分析

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 和 Fe_2O_3 恒流充放电曲线见图 4。由图可知, 分别进行恒流充放电循环 3、4 次, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 在第一次放电曲线中可以观察到放电平台在 0.8V 附近, 然而第二次的放电曲线有所不同, 表明在第一循环反应过程中产生不可逆容量的损失。 Fe_2O_3 有明显的放电平台在 1.0V 左

右, 观察到 Fe_2O_3 产生大量的不可逆容量。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的初始放电容量为 1200mAh/g, 要高于 Fe_2O_3 的初始容量 1007mAh/g, 更高于 Fe_2O_3 的理论容量 1007mAh/g 和复合材料的容量理论值 ($C = C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times M\% + C_{\text{graphite}} \times M\%$, C 为理论容量值, $M\%$ 为活性物质质量比), 要归结与 SEI 膜的形成及界面发生的副反应对于锂离子的进一步损耗^[2]。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的初次库伦效率接近 58%, 可以明显看出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 由于 SEI 的形成和电解液的分解有大量不可逆反应产生^[6]。在第 6 次循环时 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的库伦效率开始增加, 达到 96%, 并在第 30 次循环过后达到 99.6%。

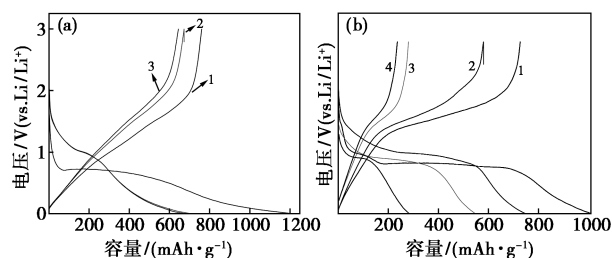


图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ (a) 和 Fe_2O_3 (b) 的恒流充放电曲线图

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 与 Fe_2O_3 的循环性能和倍率性能变化趋势见图 5。由图 5(a) 可知, 在 0.2A/g 条件下, Fe_2O_3 纳米颗粒的容量经历了连续的衰减直到第 40 次循环, 然后保持稳定, 可逆容量为 58mAh/g; 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 具有较高的可逆容量, 尽管在初始的几次循环中产生容量的衰减, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的充放电在循环 100 次后可逆容量仍然有 500mAh/g。这种较好的电化学性能与其独特三维网状结构有关^[3]; 三维相互交联的网状碳骨架能够快速的提高其导电性, 增强离子的传导能力, 相互连接的多孔结构不仅能够缓冲 Fe_2O_3 在嵌锂和脱锂过程中的体积变化, 对于锂离子还能够提供快速有效的传播路径, 在纤维表面高度均匀分散的 Fe_2O_3 纳米颗粒能够提高其电化学活性的发挥。

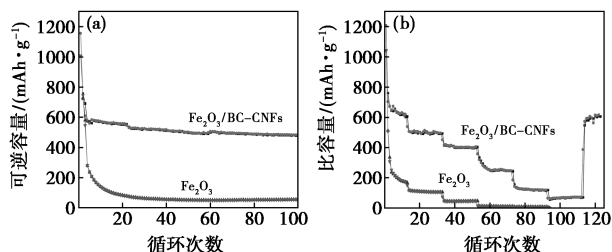


图 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 和 Fe_2O_3 的循环性能(a) 及倍率性能(b)变化趋势

为了进一步评估 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 和 Fe_2O_3 纳米颗粒的电化学性能,在不同电流密度(0.1、0.2、0.5、1、3、5 和 0.1C)下对其进行测试,对于每一个电流密度循环 20 次,由图 5(b)可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的容量都能保持一个稳定值,表明具有稳定的结构。而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的比容量在每一个电流密度下都要高于 Fe_2O_3 纳米颗粒的比容量,并且 Fe_2O_3 纳米颗粒的容量衰减较快。在高倍率 5C 下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 的比容量达到 70mAh/g,然而 Fe_2O_3 纳米颗粒的比容量衰减为 0mAh/g。当电流密度为 0.1C 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 恢复到初始的高比容量 614mAh/g。证明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 拥有好的倍率性能。

3 结论

(1)首先对 BC 进行冷冻干燥,然后在氮气氛围中进行高温热解形成 BC-CNFs,以简单水热法成功合成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 复合材料,通过一系列的表征证实了目标产物的合成;

(2)通过电化学测试发现, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 复合材料表现出稳定优异的电化学性能,这是因为 BC 的引入增强了 Fe_2O_3 的结构稳定性,并分散了锂离子迁移过程中的反应性,通过 Fe_2O_3 和 BC-CNFs 之间的协调作用, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BC-CNFs}$ 有望成为新型的锂离子电池负极材料,

(3)这种简单易行的合成方法也可以用来合成

其他的金属氧化物与 BC-CNFs 的复合材料并应用于锂离子电池的研究。

参考文献

- [1] Tian M, Wang W, Liu Y, et al. A three-dimensional carbon nano-network for high performance lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2015, 11: 500-509.
- [2] Li B, Cao H, Shao J, et al. Enhanced anode performances of the Fe_3O_4 -carbon-rGO three dimensional composite in lithium ion batteries [J]. Chemical Communications, 2011, 47 (37): 10374-10376.
- [3] Chen L F, Huang Z H, Liang H W, et al. Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber@ MnO_2 and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials; an asymmetric supercapacitor with high energy and power density[J]. Advanced Materials, 2013, 25(34): 4746-4752.
- [4] Wan Y, Yang Z, Xiong G, et al. Anchoring Fe_3O_4 nanoparticles on three-dimensional carbon nanofibers toward flexible high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 294: 414-419.
- [5] Wang B, Li X, Luo B, et al. Pyrolyzed bacterial cellulose: a versatile support for lithium ion battery anode materials[J]. Small, 2013, 9(14): 2399-2404.
- [6] Yoon T, Chae C, Sun Y K, et al. Bottom-up in situ formation of Fe_3O_4 nanocrystals in a porous carbon foam for lithium-ion battery anodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (43): 17325-17330.

收稿日期: 2016-12-11

修稿日期: 2017-03-13

(上接第 130 页)

- [5] Sharma N K, Philip L. Effect of cyanide on phenolics and aromatic hydrocarbons biodegradation under anaerobic and anoxic conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 256 (15): 255-267.
- [6] Wu X P, Gao P, Zhang X L, et al. Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite[J]. Applied Clay Science, 2014, 95(3): 60-66.
- [7] Zhang X L, Cheng L P, Wu X P, et al. Activated carbon coated palygorskite as adsorbent by activation and its adsorption for methylene blue[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 33(1): 97-105.
- [8] 高丽丽, 李雪莲, 于晶. 有机膨润土/酸改性粉煤灰复合材料处理含 Cr(VI) 废水[J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(5): 674-678.
- [9] 王素青, 陈静, 陈田田, 等. 改性凹凸棒土处理含苯酚水的技术[J]. 工业水处理, 2012, 32(4): 55-58.

- [10] 宋燕, 王海玲, 朱兆连, 等. 有机改性凹凸棒土的制备表征及其对 4-氯苯酚的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4481-4486.
- [11] 包军杰, 余贵芬, 牛牧晨. 邻硝基苯酚在有机改性凹凸棒土上的吸附行为[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 339-342.
- [12] Chen L, Wang Y W, He M Y, et al. Facile synthesis of 5A zeolite from attapulgite clay for adsorption of *n*-paraffins[J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2016, 3(22): 309-314.
- [13] 薛广海, 高芒, 罗忠新. 新型双子表面活性剂改性膨润土对苯酚的吸附特性[J]. 材料研究学报, 2014, 28(12): 925-933.
- [14] 刘宛宜, 杨璐泽, 于萌, 等. 聚丙烯酸盐-丙烯酰胺水凝胶的制备及对重金属离子吸附性能的研究[J]. 分析化学, 2016, 44 (5): 707-715.
- [15] 史艳婷, 张金利, 杨庆. 白陶土对 Pb(II) 吸附特性[J]. 大连理工大学学报, 2016, 56(4): 396-405.

收稿日期: 2016-12-27

修稿日期: 2017-02-16