

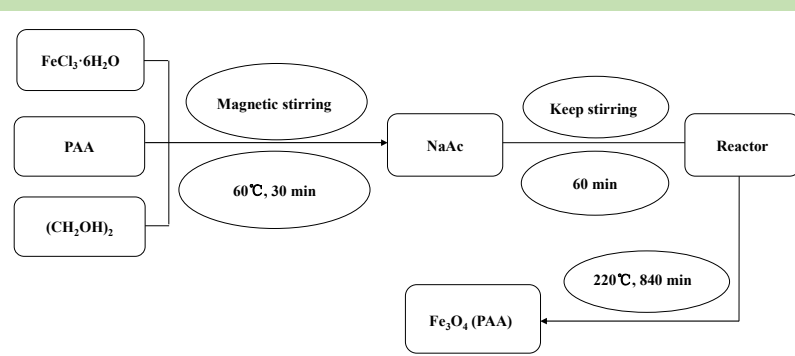
# Synthesis of polyacrylic-acid-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ core-shell microspheres for lithium-ion battery anodes and their electrochemical properties

Lin ZHU<sup>1</sup>, Fangyu WANG<sup>1</sup>, Jie LI<sup>2</sup>, Yangzhou MA<sup>1</sup>, Guangsheng SONG<sup>1</sup>, Ailin XIA<sup>1\*</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

2. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei, Anhui 230601, China

**Abstract:** Owing to its long cycle life, high energy density, low self-discharge performance, good thermal stability, and insignificant memory effect, lithium-ion battery (LIB) has attracted research attention as one of the most promising energy storage devices. In this study, as LIB anode materials, polyacrylic acid (PAA)-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell



microspheres were synthesized by a hydrothermal method using glucose as the carbon source, and their electrochemical properties were investigated. As-obtained samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, thermal gravimetric differential thermal analysis (TGA-DTA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The electrochemical performance was investigated, including cyclic voltammetry performance, cycle life, rate performance, charge-discharge cycles, and impedance curve fitting. The PAA-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell structure was successfully prepared. Uniform microspheres with a particle size of  $\sim 310$  nm were obtained, in addition to a uniformly coated carbon layer with a thickness of  $\sim 30$  nm. In addition, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell structure effectively relieved the volume expansion during constant current charge and discharge cycles and prevented the rapid collapse of the crystal structure. A large number of carboxyl groups in PAA exhibited a surface modification effect on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , effectively preventing particle agglomeration and ensuring good dispersibility. The effective carbon coating can improve the electrochemical performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as the anode material of LIB. The enhanced ionic and electronic conductivities were beneficial for its specific capacity, coulombic efficiency, and cycle stability. Moreover, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell microspheres maintained a specific capacity of 655 mAh/g after a constant current charge and discharge cycle of 370 cycles at a current density of 100 mA/g; hence,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell microspheres can be considered as good candidates for application as LIB anode materials.

**Key words:** anode materials of lithium batteries; polyacrylic acid;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; hydrothermal; electrochemical performance

收稿: 2019-10-09, 修回: 2019-12-21, 网络发表: 2020-01-19, Received: 2019-10-09, Revised: 2019-12-21, Published online: 2020-01-19

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 1908085ME151); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51772004)

作者简介: 朱琳(1995-), 女, 辽宁省阜新市人, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, E-mail: 2862770444@qq.com; 夏爱林, 通讯联系人, E-mail: alxia@126.com.

**引用格式:** 朱琳, 王芳宇, 李洁, 等. 聚丙烯酸修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的制备及其在锂离子电池负极中的电化学性能. 过程工程学报, 2020, 20(9): 1114-1120.

Zhu L, Wang F Y, Li J, et al. Synthesis of polyacrylic-acid-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell microspheres for lithium-ion battery anodes and their electrochemical properties (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(9): 1114-1120, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219340.

# 聚丙烯酸修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 核壳型微球的制备及其在锂离子电池负极中的电化学性能

朱琳<sup>1</sup>, 王芳宇<sup>1</sup>, 李洁<sup>2</sup>, 马扬洲<sup>1</sup>, 宋广生<sup>1</sup>, 夏爱林<sup>1\*</sup>

1. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

2. 安徽建筑大学材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230601

**摘要:** 锂离子电池作为最有前途的储能技术之一, 因具有循环寿命长、能量密度大、自放电率低、热稳定性能好、记忆效应不明显等优势, 已成为新型能源领域的研究热点。本工作以聚丙烯酸(PAA)修饰的粒径约 250 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球为核, 葡萄糖为碳源, 通过水热法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球, 研究其作为锂离子电池负极材料的电化学特性。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重(TGA-DTA)和傅里叶红外光谱(FT-IR)等手段对其表征, 并通过循环伏安特性曲线、循环性能曲线、倍率性能曲线, 充放电平台曲线和阻抗及其拟合曲线等研究其电化学性能。结果表明, 制备的聚丙烯酸(PAA)修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球球状完整, 粒径均一, 平均尺寸约 310 nm, 碳层表面光滑, 包覆均匀, 平均厚度约 30 nm。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的核壳结构有效缓解了恒流充放电过程中的体积膨胀, 避免了晶体结构的快速坍塌。PAA 中大量的羧基基团对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  起到表面改性的作用, 有效避免了颗粒团聚, 保证了良好的分散性。碳的有效包覆可改善  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料作为锂离子电池负极材料的离子和电子电导, 增加其比容量、库伦效率和循环稳定性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球在 100 mA/g 电流密度下, 恒流充放电循环 370 圈后, 仍能保持 655 mAh/g 放电比容量, 约为首次放电的 50%, 具有良好的容量保持率。

**关键词:** 锂电池负极材料; 聚丙烯酸;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 水热法; 电化学性能

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)09-1114-07

## 1 前言

锂离子电池(LIB)作为未来电动汽车和储能系统应用的重要动力能源, 已经被广泛应用。成本低、环境友好、容量高、循环稳定性好且循环寿命长的新型动力锂离子电池是目前全球热门的研究方向之一<sup>[1-3]</sup>。为了改善电池性能, 许多研究小组提出了各种新型负极材料, 如硅、金属间合金和过渡金属氧化物等。这些材料中, 磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )作为负极材料具有环保性、安全性和高理论比容量(926 mAh/g), 受到广泛关注<sup>[4-6]</sup>。锂离子嵌入-脱嵌过程伴随体积变化, 使基于氧化铁的负极失去结构完整性, 导致电极粉碎及容量快速衰减<sup>[7,8]</sup>, 极大地限制了转化反应的可逆性, 阻碍了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为 LIB 负极的实际应用。为了缓解这些问题, 研究人员已探索了两种主要方法, 一种是构建精细的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米结构, 一定程度上减少体积的变化, 有效缩短锂离子扩散长度; 另一种是设计一个“缓冲”基质, 如碳, 以保持电极的完整性, 并在充电/放电过程中适应大的体积变化<sup>[9]</sup>。Behera<sup>[10]</sup>用共沉淀法合成了粒径为 10 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 在 100 mA/g 的电流密度下, 充放电循环 200 圈, 比容量仍维持在 1000 mAh/g, 其优异的电化学稳定性归因于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的纳

米尺度, 且粒径均一。Zhang 等<sup>[11]</sup>以 PEG-2000 为碳源, 用溶剂热方法制备了中空结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  微球, 在 0.2, 2 和 5 C 倍率下进行 70 次充放电循环后, 其可逆比容量分别达 984, 620 和 460 mAh/g, 体现出稳定的循环性能和优良的倍率性能。

本工作在制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  过程中加入了聚丙烯酸(PAA), 大量的羧基基团附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行表面修饰, 保证了其高度分散性, 有效避免了团聚, 且为碳层的包覆提供了良好的条件。在电化学研究中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球有效缓解了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的体积膨胀, 作为锂离子电池负极体现了良好的循环性能。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、无水乙酸钠( $\text{NaAc}$ )、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )、葡萄糖、N-甲基吡咯烷酮均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇(分析纯, 上海振企化学试剂有限公司), 聚丙烯酸(PAA, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司), 聚偏氟乙烯(电池级, 无锡市德氟隆防腐设备有限公司), Super P(电池级, 深圳市科晶智达科技有限公司), 所有化学试剂购买后均直接

使用,未进行进一步提纯。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的制备:采用溶剂热法,具体过程如下:将 1.08 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.018 g PAA 溶解于 40 mL 乙二醇中,将该混合溶液置于 60 °C 水浴中磁力搅拌并缓慢升温,磁力搅拌约 0.5 h 至铁盐完全溶解,得到黄色液体。然后在强搅拌条件下,加入 9 g NaAc,待 NaAc 完全溶解后继续搅拌 1 h 混合均匀,将得到的土黄色前躯体溶液转移至高温高压反应釜中(体积为 50 mL),在 220 °C 条件下反应 14 h。反应完成后,待反应釜冷却至室温,弃去上层油状清液,将所得下层产物磁性分离,超声分散,去离子水和无水乙醇各洗三次,置于 4 °C 烘箱干燥备用,得到黑色粉末即为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的制备:以制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球为核,以葡萄糖为碳前躯体,水热法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球。具体过程如下:称取 0.1 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球和 4 g 葡萄糖,加入 40 mL 去离子水,室温下超声分散 30 min,并转移至 50 mL 反应釜中,置于 180 °C 下反应 200 min。反应结束冷却后,将底部黑色固体磁性分离,去离子水和无水乙醇各洗三次,置于 40 °C 烘箱干燥备用即得  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球。

## 2.2 样品结构表征

用 D/MAX-2550V(Rigaku)型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司, Cu 靶, 波长为 0.154 nm)对样品的晶体结构进行表征;用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司)对样品形貌进行表征;用 DTG-60H 型热重-差热分析仪(TGA-DTA, 日本岛津公司),在空气氛围、升降温速率为 10 °C/min 下分析样品的失重;用 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测试样品红外光谱。

## 2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 工作电极的制备及电化学性能测试

用扣式电池(CR2025)进行电化学性能测试,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球、Super P 和聚偏氟乙烯溶液按质量比 7:2:1 混合,然后滴加 N-甲基吡咯烷酮至黏稠状,混合均匀。将得到的浆料均匀涂抹至铜箔上,60 °C 真空干燥 12 h 制得工作电极。用 CS310H 电化学工作站(武汉科思特)对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的电化学性能进行测试。在充满氩气的手套箱中组装电池,以金属锂箔为对电极,1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  溶于等摩尔比的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)中作为电解质,聚丙烯(PP)微孔膜(Celgard 2300)作为隔膜。对装好的电池进行恒电流充电/放电测试,测试电压为 0.005~3.0 V。在电化学工作站上进行循环伏安(CV)测试,电位范围为 0.01~3 V,扫描速率为 0.1 mV/s;并对电化学阻抗谱(EIS)进行测量,施

加到电池的幅度电压是 5 mV,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz。

# 3 结果与讨论

## 3.1 样品结构与形貌特征

图 1(a)为溶剂热法合成聚丙烯酸修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的 SEM 图,图 1(c)是测量 20 个微球直径得到的粒径统计直方图。从图 1(a)可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球颗粒表面光滑,粒径均匀。粒径统计分布表明,其尺寸分布主要集中在 220~290 nm,平均为 250 nm。图 1(b)是高温水热法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球,图 1(d)为通过随机测量 20 个微球直径得到的粒径统计直方图。从图 1(b)可见,经碳包覆后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  粒子仍保持着完好的球形结构,微球表面均有明显的涂层包裹,大致可看出包覆后的微球表面变得更加光滑,得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球表现出更好的分散性。这是由于 PAA 的加入,其表面具有丰富的羧基官能团,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品表面形成氢键作用,具有良好的亲水性,能有效地避免  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球团聚,有利于下一步碳层的成功包覆,保证了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的分散性。粒径统计分布表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球尺寸分布主要集中在 260~370 nm,平均尺寸为 310 nm。由此,可以计算出包覆的 C 层的平均厚度为 30 nm。

为了研究晶型的结构和相组成,对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球及  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球进行了 XRD 测试。溶剂热法合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的 XRD 衍射图中,在  $2\theta$  为 18.37°, 30.06°, 35.40°, 37.05°, 43.02°, 53.40°, 56.92°, 62.48°, 70.83°, 73.94°, 74.95°, 78.74°, 86.66° 和 89.53° 有明显的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  衍射峰,分别对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的(111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), (642), (731)晶面,这些衍射峰与面心立方结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准数据卡 JCPDS No.19-0629 一致,且图中没有出现其他杂质峰,表明样品为单一的尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相。包覆碳层后得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的 XRD 衍射图中,依然没有出现明显的杂质峰;但在  $2\theta=20^\circ\sim30^\circ$  内出现新的无定形衍射峰,表明包覆的碳层是无定形的非晶碳。

通过 FT-IR 测试表征  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球及  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球表面的官能团,结果如图 3 所示。由图可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的 FT-IR 图谱在 480  $\text{cm}^{-1}$  附近为 Fe-O 的振动吸收特征峰,在 3235  $\text{cm}^{-1}$  附近为 O-H 的伸缩振动特征峰,1629  $\text{cm}^{-1}$  附近为 H-O-H 的弯曲振动<sup>[12]</sup>,而在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  谱图中,在 1070  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 C-O 的伸缩振动,表明在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面成功负载碳层<sup>[13]</sup>。

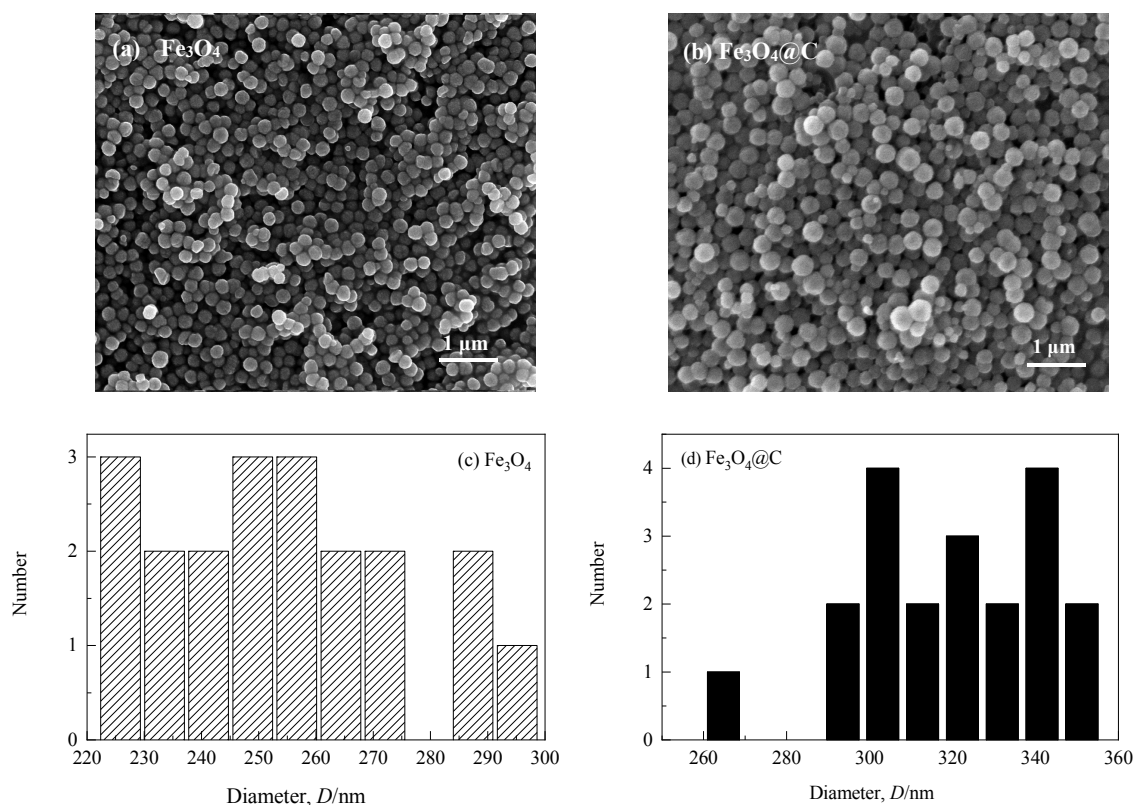
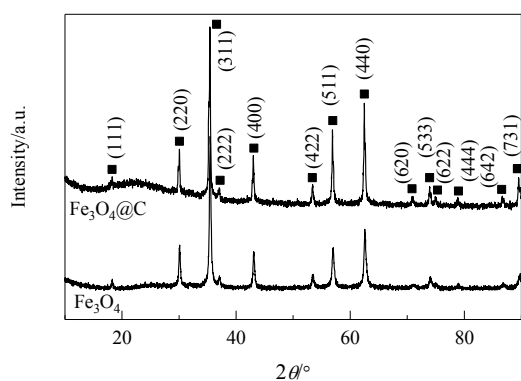
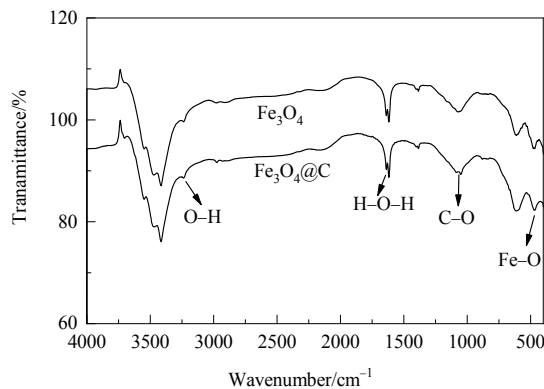
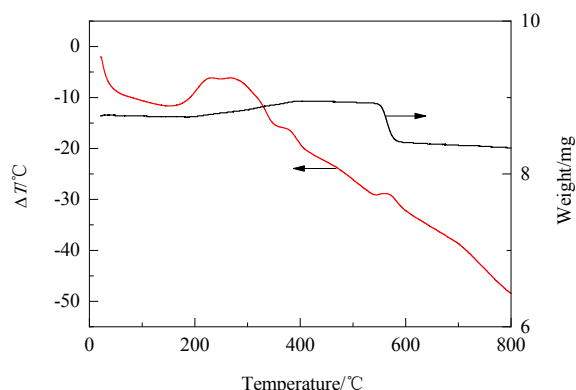
图1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的 SEM 图及粒径统计分布直方图Fig.1 SEM images and particle size statistical distribution histograms of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell microspheres图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的 XRD 谱Fig.2 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell microspheres图3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的 FT-IR 谱Fig.3 FT-IR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  core-shell microspheres

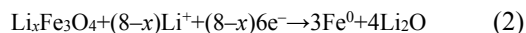
图4为  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球的 TGA-DTA 曲线。在空气气氛下,当样品由室温加热到  $800^\circ\text{C}$  时,碳会完全燃烧,并生成  $\text{CO}_2$  后挥发,所得产物是铁的氧化物。根据文献[14,15],在空气氛围和  $800^\circ\text{C}$  煅烧条件下,铁完全氧化以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在。由图4可知,DTA 曲线  $200\sim 400^\circ\text{C}$  出现了2个放热峰,但对应的 TGA 曲线中样品的质量不减反增。分析认为,这是因为在此温度范围时碳尚未达到着火点,而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子已经开始

氧化,因而质量有所增加。同时由 DTA 曲线可见,在  $545^\circ\text{C}$  处出现放热峰并伴随质量损失,此时发生的是碳的失去及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转化。经计算,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  中碳为 4wt%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为 96wt%, 根据以下公式:复合物的理论比容量=C 所占的百分含量 $\times 372 \text{ mAh/g}$  +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  所占的百分含量 $\times 926 \text{ mAh/g}$ 。因此,复合物的理论比容量 =  $372 \text{ mAh/g} \times 4\text{wt}\% + 926 \text{ mAh/g} \times 96\text{wt}\% = 903 \text{ mAh/g}$ 。

图4  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  核壳型微球的 TGA-DTA 曲线Fig.4 TGA-DTA curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  core-shell microspheres

### 3.2 电化学性能

图 5(a)为  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  核壳型微球在电位范围 0.01~3 V、扫描速率为 0.1 mV/s 测试条件下得到的循环伏安曲线。如图所示,在第一次阴极扫描期间,阴极峰位  $E=0.6$  V,为  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$  的还原峰,此过程中由于电解质分解形成固体电解质钝化层。在阳极扫描期间,可以看出阳极峰位于  $E=1.6$  V,对应  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  [16]。过程中发生的反应如下:



在之后的循环中,峰位向左偏移,表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的嵌锂电位变低,氧化还原反应存在一定程度的不可逆性,相应的电流峰减小,表明样品的比容量显著衰减。

图 5(b)为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  的循环性能。在初始循环中均出现放电比容量的大幅衰减,这是该类材料在初始循环过程中不可避免的现象。由于在首次充放电过程中生成  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}$ ,属于不可逆反应,随后发生  $\text{Fe}$  和  $\text{Li}$  的可逆反应,该过程伴随着电极的体积变化,导致容量迅速衰减 [17,18]。由图可知,当电流密度以 100 mA/g 循环时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  的放电比容量在前两个循环中从 1306 mAh/g 急剧降至 847 mAh/g,然后在 70 个循环内缓慢降至 244 mAh/g,而后开始缓慢增加至 370 个循环,达 655 mAh/g,约为首次放电的 50%。然而,在电流密度 100 mA/g 下 370 个循环时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  仅保持约 166 mAh/g 的放电比容量。  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  的放电比容量在 100 周期后仍维持上升状态,原因是碳层中缺陷的增加和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒上聚合物凝胶状薄膜的生长 [19]。以上结果表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  核壳型微球的电化学循环性能远优于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球材料。

图 5(c)为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  作为电极材料在不同电流密度下的倍率性能。由图可知,当电流密度由 0.05 C

增至 0.25 C,两种电极材料的放电比容量均急剧降低,由前 50 圈的循环结果可以看出,电极材料的放电比容量一直发生快速衰减,50 圈之后容量才开始上升,而倍率性能的测试只循环了 45 圈,由此推测其容量衰减是样品本身内部反应和电流增大的共同作用,由于样品自身影响过大,倍率性能测试结束,容量还没有达到理想的回升,与图 5(b)中的循环性能的结果一致。原因可能是由于充放电过程中发生不可逆反应生成  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}$ ,随后发生  $\text{Fe}$  和  $\text{Li}$  的可逆反应,过程中电极体积的变化导致容量衰减。当电流密度增至 0.25 C 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  放电比容量降至 120 mAh/g,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  则降至 100 mAh/g 以下。当电流密度恢复至 0.05 C 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极材料恢复至 183 mAh/g,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  电极材料可以恢复到 240 mAh/g。对比可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  电极材料的倍率性能优于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球。

图 5(b)和 5(c)的结果是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  复合电极保证了颗粒间有效接触,提高了活性材料的电导率,碳层缩短了电解液中离子的扩散距离,有利于  $\text{Li}^+$  离子扩散,增强了活性区域,电极界面动力学得到改善,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  核壳型微球结构同时减轻了在锂化/脱锂期间的体积变化引起的机械应力。

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  电极在 100 mA/g 的电流密度下的充电/放电曲线如图 5(d)所示。在第一次放电曲线中,扩展电位平台约为 0.70 V,首次放电比容量为 2045 mAh/g,明显高于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  电极的理论比容量(926 mAh/g),与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相关负极的文献描述现象类似 [20-22]。该现象的原因是固体电解质界面(SEI)膜的形成、电解液的分解及有机化合物的生成。而首次充电比容量仅 1299 mAh/g,其容量的损失主要是首次充放电过程中发生了不可逆反应。在随后的循环期间,容量先减后增,而后保持良好的充电/放电容量,表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  电极具有良好的容量保持性。

为了研究样品的电化学性能差异,对其进行交流阻抗(EIS)测试,如图 5(e)所示。图中实轴阻抗处的截距反映了电解质和电导体接触的总欧姆电阻,中频区域的半圆表示电荷转移电阻,低频区域中的倾斜线表示与电极材料中的  $\text{Li}^+$  离子扩散相关的 Warburg 阻抗。由图可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  的总欧姆电阻均约 400  $\Omega$ ,但  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  的倾斜线接近虚轴,表明锂离子扩散得到改善。式(3)为锂离子扩散系数公式:

$$D_{\text{Li}^+} = R^2 T^2 / (2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2) \quad (3)$$

式中,  $D$  为锂离子扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $R$  为气体常数 [ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ],  $T$  为开尔文温度(K),  $A$  为电极面积( $\text{cm}^2$ ),  $n$  为电荷转移数目,  $F$  为法拉第常数( $\text{C}/\text{mol}$ ),  $C$  为锂离子

子浓度( $\text{mol/L}$ ),  $\sigma_w$  为沃伯格常数( $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ )。

图 5(f)为样品的阻抗拟合图, 图中斜率即为沃伯格常数, 结合式(3)可知, 沃伯格常数与锂离子扩散系数成

反比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  斜率更小, 表明其锂离子扩散更好, 与图 5(e)一致, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  中的电极动力学良好, 体现了其优异的电化学性能。

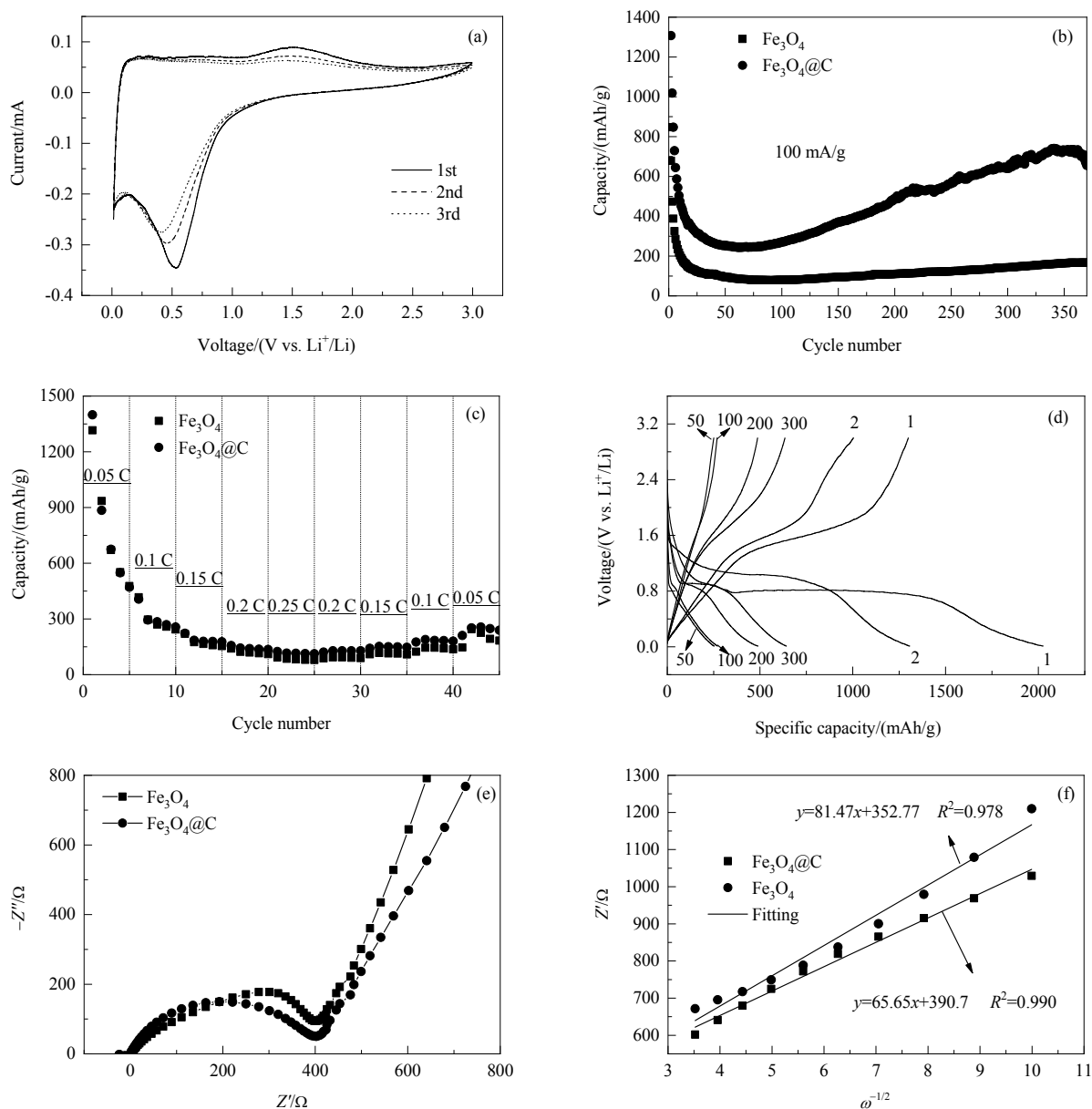


图 5 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的循环伏安曲线; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的循环性能曲线; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  在不同电流密度下的倍率性能曲线; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的充电/放电曲线; (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的交流阻抗特性谱图; (f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  的阻抗拟合图

Fig.5 (a) Cyclic voltammetry curves for  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ; (b) cyclic performance curves for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ; (c) magnification performance curves for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  at different current densities; (d) charge/discharge curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ; (e) AC impedance characteristics of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ; (f) impedance fits of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$

## 4 结论

以葡萄糖为碳源, 水热法制备得到聚丙烯酸(PAA)修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球, 并对其晶体结构、微观形貌和电化学性能进行了研究, 得到以下结论:

(1) 制备的聚丙烯酸(PAA)修饰的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  核壳型微球球状完整, 粒径均一, 平均尺寸 310 nm, 碳层表面光滑, 包覆均匀, 平均厚度约 30 nm。

(2) PAA 中大量的羧基基团对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  起到了表面改性的作用, 有效地避免了颗粒的团聚。

(3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  核壳型微球在 100 mA/g 电流密度下, 恒流充放电循环 370 圈后, 仍能保持 655 mAh/g 放电比容量, 具有优异的循环性能。

### 参考文献

- [1] Lee M, Hong J, Jeffrey L, et al. High-performance sodium-organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate [J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 861–868.
- [2] Lee W W, Lee J M. Novel synthesis of high performance anode materials for lithium-ion batteries (LIBs) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(66): 1589–1626.
- [3] Byungyoung J, Hyungseok L, Yangkook S, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  composite microspheres for a high performance lithium-ion battery anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 177–182.
- [4] Zhang J N, Wang K X, Xu Q, et al. Beyond yolk-shell nanoparticles:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{C}$  core@shell nanoparticles as yolks and carbon nanospindles as shells for efficient lithium ion storage [J]. *American Chemical Society Nano*, 2015, 9(3): 3369–3376.
- [5] Hao S J, Zhang B W, Wang Y, et al. Hierarchical three-dimensional  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{porous carbon matrix/graphene}$  anodes for high performance lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260: 965–973.
- [6] He C N, Wu S, Zhao N Q, et al. Carbon-encapsulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material [J]. *American Chemical Society Nano*, 2013, 7(5): 4459–4469.
- [7] Pan Y, Zeng W J, Li L, et al. Surfactant assisted, one-step synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospheres and further modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  with excellent lithium storage performance [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 810: 248–254.
- [8] Wu Q H, Zhao R F, Zhang X, et al. Synthesis of flexible  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  nanofibers with buffering volume expansion performance and their application in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 7–16.
- [9] Wu Q H, Qu B, Tang J, et al. An alumina-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -reduced graphene oxide composite electrode as a stable anode for lithium-ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156: 147–153.
- [10] Behera S K. Facile synthesis and electrochemical properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for Li ion battery anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 8669–8674.
- [11] Zhang Q M, Shi Z C, Deng Y F. Hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  spheres as superior lithium storage materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 197: 305–309.
- [12] Xuan S H, Wang Y X, Yu J C, et al. Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21: 5079–5087.
- [13] Maroni F, Gabrielli S, Palmieri A, et al. High cycling stability of anodes for lithium-ion batteries based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and poly (acrylic acid) binder [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 79–87.
- [14] 张伟. 基于葡萄糖水热法制备功能性纳米材料及其应用的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012: 12–15.  
Zhang W. Preparation and application of functional nanomaterials base on the hydrothermal process of glucose [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012: 12–15.
- [15] Wang C D, Zhang Q M, Wu Q H, et al. Facile synthesis of laminate-structured graphene sheet- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites with superior high reversible specific capacity and cyclic stability for lithium-ion batteries [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2012, 2(28): 10680–10688.
- [16] Lian P C, Zhu X F, Xiang H F, et al. Enhanced cycling performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(2): 834–840.
- [17] Bracamonte M V, Primo E N, Luque G L, et al. Lithium dual uptake anode materials: crystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles supported over graphite for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 192–199.
- [18] Hu M J, Jiang Y Z, Yan M. Scalable synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  composites with enhanced electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 582: 563–568.
- [19] Zhang M, Gao M D, Fu Y M, et al. Ultrafast/stable lithium-storage electrochemical performance of  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$  nanocomposites as lithium-ion battery anode [J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 282–285.
- [20] Zhang W M, Wu X L, Hu J S, et al. Carbon coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(24): 3941–3946.
- [21] Ban C M, Wu Z C, Gillaspie D T, et al. Nanostructured  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SWNT}$  electrode: binder-free and high-rate Li-ion anode [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): 145–149.
- [22] Huang L, Cai J S, He Y, et al. Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn-Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(5): 950–953.