复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第2期 4月 2011年
Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0191-05

纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物的制备与电化学性能

刘 斌*[1,2]，宋 彬[2]，胡文胜[2]，贾殿赠[1]

（1. 新疆大学 应用化学研究所，乌鲁木齐 830046；2. 新疆教育学院 理学分院，乌鲁木齐 830043）

摘 要： 采用水热法、沉淀法制备了纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物粉末作为锂离子电池负极材料，用XRD和TEM对其结构和形貌进行了分析和表征，并用充放电和循环性能等对其电化学性能进行了测试。结果表明，采用水热法可以制备出粒度分布较均匀、颗粒形状为块状、平均粒径约30 nm的纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物；采用沉淀法可以制备出粒度分布较均匀、颗粒形状为球状、平均粒径约90 nm的纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物。沉淀法制备的纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物放电容量高于水热法制备的纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物。

关键词： 水热法；沉淀法；复合氧化物；负极材料；电化学性能

中图分类号： TB332；O612 **文献标志码：** A

Preparation and electrochemical properties of nano Fe_2O_3-CuO composite oxides

LIU Bin*[1,2], SONG Bin[2], HU Wensheng[2], JIA Dianzeng[1]

(1. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;
2. School of Science, Xinjiang Education Institute, Urumqi 830043, China)

Abstract: The nanocomposite oxides (Fe_2O_3-CuO) as anode materials for lithium-ion batteries were synthesized via the hydrothermal method and the precipitation method. The crystalline structure and the electrochemical performance of the as-synthesized samples were investigated. The results show that the nano Fe_2O_3-CuO composite oxides obtained by the hydrothermal method are blocky, with narrow size distribution around 30 nm, while spherical, with narrow size distribution around 90 nm by the precipitation method. It is also found that the discharge capacity of the samples via the precipitation method is better than those of the samples obtained via the hydrothermal method.

Keywords: hydrothermal method; precipitation method; composite oxides; anode materials; electrochemical properties

金属氧化物作为锂离子电池负极材料最早来源于锡基氧化物，包括氧化亚锡（SnO）、氧化锡（SnO_2）及其混合物[1-5]，均具有一定的可逆储锂能力，储锂容量比石墨材料高，但首次不可逆容量也较大。其中采用低压气相沉积法制备的晶型SnO_2的循环性能比较理想，而SnO以及采用溶胶-凝胶法及简单加热制备的SnO_2的循环性能都不理想。为了解决这一问题，科研人员制备了氧化铁、CuO、Co_3O_4等单一氧化物[6-9]和Mg-Sn、ZnO-SnO_2等复合氧化物[10-12]来解决首次不可逆容量高和循环性能不佳的问题。目前主要采用沉淀法和水热法[13-15]合成金属氧化物，但在这两种方法对于颗粒大小和形貌的控制方面的研究不够深入。

本文中针对上述研究现状，采用水热法和沉淀法首次制备纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物，并研究了其组成、结构以及电化学性能，探讨不同制备方法对颗粒大小、形貌及放电容量的影响，对于提高金属氧化物负极材料的循环性能具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试 剂

氯化铜，分析纯，武汉华飞试剂厂；三氯化铁，分析纯，武汉华飞试剂厂；氢氧化钠，分析纯，上海试剂二厂。

收到初稿日期： 2010-03-30；**收到修改稿日期：** 2010-08-31
基金项目： 新疆维吾尔自治区高校科研计划重点项目(XJEDU2007I43)
通讯作者： 刘 斌，博士，副教授，主要从事功能材料制备与性能研究 E-mail: liu19980625@sina.com

1.2　纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物的制备

1.2.1　水热法制备纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物

将一定量的 0.1 mol·L^{-1}NaOH 溶液滴加到 50 mL 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$和 50 mL 0.1 mol·L^{-1} $CuCl_2$ 混和溶液中，滴速为 5 滴/10 s。待沉淀完全后，继续搅拌 0.5 h，将此溶液移入水热反应釜中，并将此反应釜置于烘箱中，升温至 130 ℃，反应 24 h，然后冷却至室温抽滤，洗涤至 pH 值为中性，然后置于烘箱中，于 60 ℃下干燥 24 h，冷却至室温后研磨，即得到棕黑色粉状Fe_2O_3-CuO 复合氧化物。

1.2.2　沉淀法制备纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物

将一定量的 0.1 mol·L^{-1}NaOH 溶液滴加到 50 mL 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 和 50 mL 0.1 mol·L^{-1} $CuCl_2$ 混和溶液中，滴速为 5 滴/10 s。待沉淀完全后，继续搅拌 0.5 h，并将此沉淀放置 24 h 后抽滤，洗涤至 pH 值为中性，然后置于烘箱中，于60 ℃下干燥 24 h，冷却至室温后研磨，置于马弗炉中在 600 ℃下加热 6 h，即得到棕黑色粉状Fe_2O_3-CuO 复合氧化物。

1.3　纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物的表征

采用丹东方圆仪器有限公司DX-1000 型 X-射线衍射仪物相分析，Cu 靶；复合物颗粒大小由 Scherrer 公式采用 XRD 线宽法计算得到。

采用日本日立公司的H-600 型 TEM 观察样品的形貌和颗粒分布。

采用北京精微高博JW-BK 静态氮吸附仪进行比表面积测试，对比比表面积与电化学性能的关系。

1.4　纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物电化学性能测试

将活性物质Fe_2O_3-CuO 复合氧化物粉末、乙炔黑和 PVDF 按质量比 85∶10∶5 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮中混合均匀，然后将其均匀涂布在集流体铜箔上，在 120 ℃真空干燥 6 h 制成Fe_2O_3-CuO 复合氧化物电极。以Fe_2O_3-CuO 复合氧化物为正极，以美国产 Cellgard-2400 型聚丙烯膜为隔膜，1.0 mol·L^{-1} $LiPF_6$的EC-DEC(体积比为 1∶1)溶液为电解液，金属锂为负极，在充满氩气的手套箱中装配成扣式测试电池。在武汉金诺电子有限公司生产的 Land CT2001A 型电池测试系统上进行充放电测试，充放电电压范围为 0.3～2.0 V，充放电电流为 0.2 mA/cm^2。循环伏安测试在上海辰华仪器公司生产的 CHI660b 上进行测试，扫描速度为 0.2 mV/s，扫描范围为 0.02～3.0 V。

2　结果与讨论

2.1　纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物的物相和微结构

图 1 为水热法和沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物样品的 XRD 图。可以看到，各特征衍射峰尖锐，样品的结晶良好。这些峰的位置与 JCPDS 标准卡片相符合，说明合成样品为Fe_2O_3-CuO 复合氧化物。根据Fe_2O_3-CuO 复合氧化物的最强衍射峰(101)峰，采用 Scherre 公式可以计算水热法和沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物颗粒平均尺寸分别为30 nm 和 90 nm。可见，各样品的尺寸都在纳米范围内。

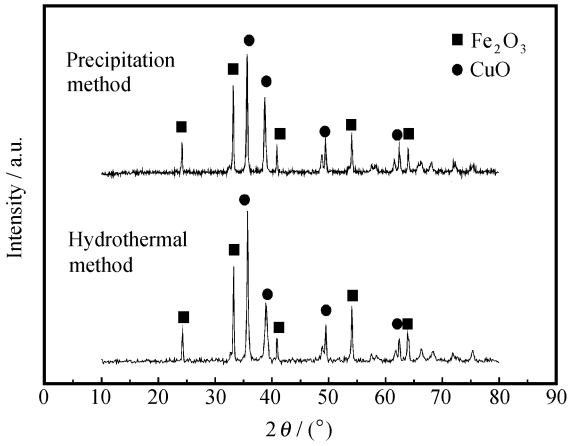
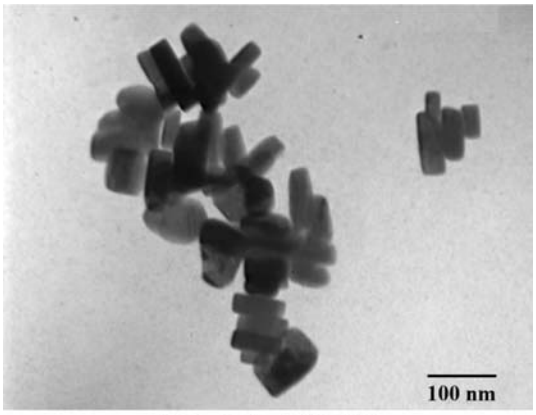


图 1　采用两种方法合成Fe_2O_3-CuO 粉体的 XRD 衍射图

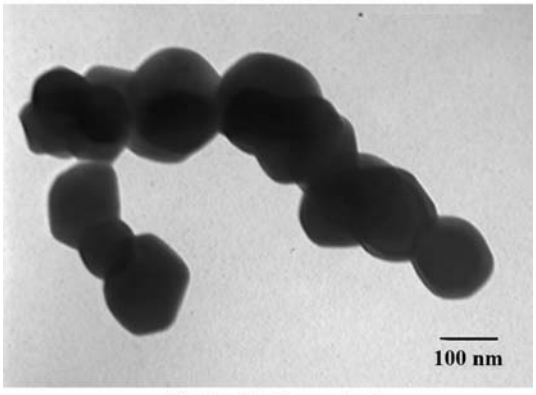
Fig. 1　XRD patterns of Fe_2O_3-CuO powders synthesized with two methods

图 2(a)和图 2(b)分别是水热法和沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物样品的透射电镜图。从图 2(a)可知，水热法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物由大小较均匀的长方体块状颗粒组成，颗粒之间分散情况良好。由图 2(a)可以估计颗粒的平均粒径约为 30 nm，与 XRD 得到的结果相符。从图 2(b)可知，沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物由大小较均匀的球状颗粒组成，颗粒之间分散情况较好。由图 2(b)可以估计颗粒的平均粒径大约为 90 nm，与 XRD 得到的结果基本相符。均匀的粒度分布、较小的颗粒尺寸使纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物负极具有较好的循环性能，同时大的比表面积也使其具有较大的首次不可逆容量。

表 1 为比表面积数据，BET(Brunauer Emmett Teller)分析显示，水热法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物为 56.4 m^2/g，远高于沉淀法制备的铁铜



(a) Hydrothermal method



(b) Precipitation method

图 2　水热法和沉淀法制备的纳米Fe_2O_3-CuO的透射电镜图

Fig. 2　TEM images of nano Fe_2O_3-CuO composite with hydrothermal method and precipitation method

表 1　Fe_2O_3-CuO复合氧化物表面性能测试结果

Table 1　Results of specific surface area measurements of nano Fe_2O_3-CuO composites

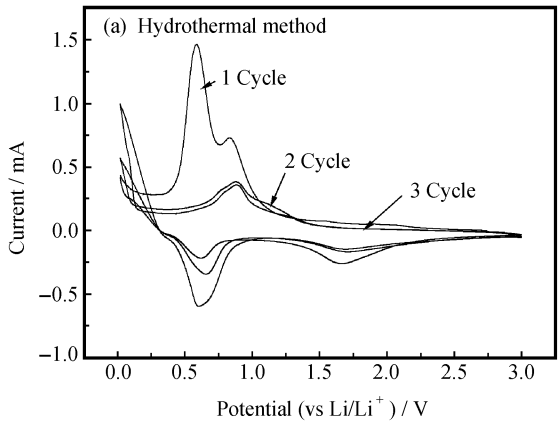
	Hydrothermal method	Precipitation method
BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	56.4	18.7

复合氧化物。比表面积越大，电极表面上固体电解质界面膜（SEI膜）形成时消耗的金属锂就越多，首次不可逆容量就越高，从而影响到放电容量。

2.2　纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物的电化学性能

图3为水热法和沉淀法制备Fe_2O_3-CuO复合氧化物的前3次循环的循环伏安曲线。由图3(a)明显可见，在首次循环放电过程中，分别在0.6 V和0.9 V附近出现了一大一小2个还原峰，这应该对应着$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$的还原、$Fe^{II} \rightarrow Fe^{0}$和$Cu^{II} \rightarrow Cu^{0}$的还原以及在$FeO_3$-CuO复合氧化物电极上形成SEI膜[16-17]：

$$2Li^+ + Fe_2O_3 + 2e^- \Leftrightarrow 2FeO + Li_2O \quad (1)$$



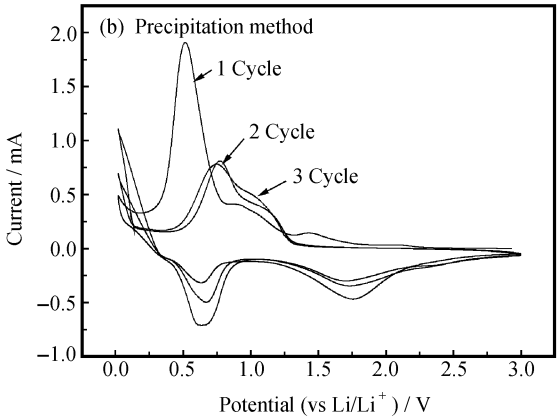


图 3　采用两种方法制备的Fe_2O_3-CuO电极的循环-伏安图

Fig. 3　Cyclic voltammograms of Fe_2O_3-CuO electrodes with two methods

$$2Li^+ + FeO + 2e^- \Leftrightarrow Fe + Li_2O \quad (2)$$

$$2Li^+ + CuO + 2e^- \Leftrightarrow Cu + Li_2O \quad (3)$$

在第2次以后循环放电过程中，2个峰合并，出现在0.9 V附近。在充电过程中，在0.6 V、1.7 V附近出现2个氧化峰，这应该对应着$Fe^0 \rightarrow Fe^{II}$和$Cu^0 \rightarrow Cu^{II}$的氧化、$Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$的氧化（见方程式(1)～式(3)）。此外，各循环伏安曲线之间重合得比较好，说明纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物负极具有较好的初始循环性能。

图3(b)中无论是还原峰、还是氧化峰均与图3(a)极为相似，不同的是，前3次循环充放过程中，图3(b)中还原峰的峰电流均比图3(a)的大，说明放电容量比水热法制备的Fe_2O_3-CuO复合氧化物高。

图4为水热法和沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO复合氧化物的前3次充放电曲线。从图4(a)的首次放电曲线可以看到，在1.4～0.8 V之间出现了一个短平台，这与循环伏安曲线中在0.9 V附近出现的还原峰相对应，对应着$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$的还原（见方程式(1)）；在0.7～0.5 V之间出现了一个长平台，

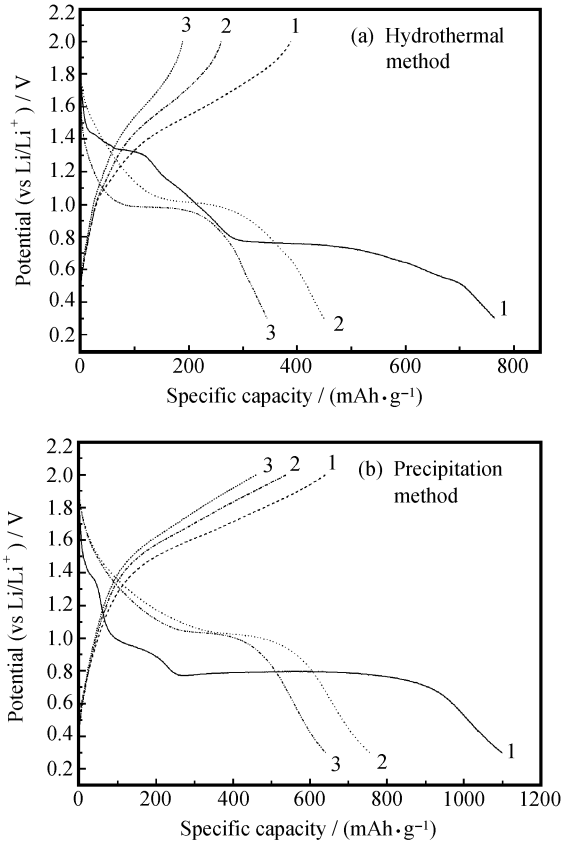


图 4　两种方法制备的Fe_2O_3-CuO 电极的充电-放电图

Fig. 4　Charge-discharge performances of Fe_2O_3-CuO electrodes with two methods

这与循环伏安曲线中在 0.6 V 之间出现的还原峰相对应，对应着 $Fe^{II} \rightarrow Fe^0$ 和 $Cu^{II} \rightarrow Cu^0$ 的还原以及在铁铜复合氧化物电极上形成 SEI 膜(见方程式(2)、(3))。从图 4(a)可以看出，第 2、3 周平台与第 1 周不同，只在 1.0 V 附近出现一个平台，这说明在以后的循环过程中主要发生 $Fe^{III} \Leftrightarrow Fe^{II}$ 的反应(见方程式(1))。同时充放电容量依次减小，主要是因为大量的 Li^+ 嵌入无法脱出，Wu[18] 等人认为这部分 Li^+ 无法脱出主要是对氧化铁结构起稳定作用。同时可能由于铁铜复合氧化物负极具有较大的比表面积，使电极表面上的 SEI 膜形成时消耗了较多的金属锂[16-17]。

图 4(b)的充放电曲线形状与图 4(a)相似，充放电容量均比水热法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物高，第 1 周放电曲线在 1.4～0.8 V 之间出现了一个不太明显的平台，对应着 $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ 的还原；第 2、3 周曲线极为相似，只在 1.0 V 附近出现一个平台，1.4～0.8 V 的平台逐渐消失，这与图 3(b)中的还原峰数量、位置完全一致。

图 5 为两种方法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物的 50 周放电容量对比图。水热法制备的Fe_2O_3-CuO 初始放电容量为 765 mAh·g^{-1}，第 20 周放电容量为 31 mAh·g^{-1}，第 30 周放电容量为 5 mAh·g^{-1}；沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 的初次放电容量为 1099 mAh·g^{-1}，第 20 周放电容量为 264 mAh·g^{-1}，第 30 周放电容量为 182 mAh·g^{-1}。可以看出，沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 的放电容量明显高于水热法制备的Fe_2O_3-CuO，说明沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 复合氧化物有较好的放电容量。主要原因如下：采用不同方法制备的同一种纳米复合金属氧化物，电化学性能有较大的差别，这主要与样品的结构、粒径、形貌和分散度有关。颗粒尺寸小，表面积大，形成电解质膜时会消耗较多的锂离子，导致首次不可逆容量高，影响电化学性能。颗粒尺寸大，则首次不可逆容量相对小，充放电容量高，电化学性能好。

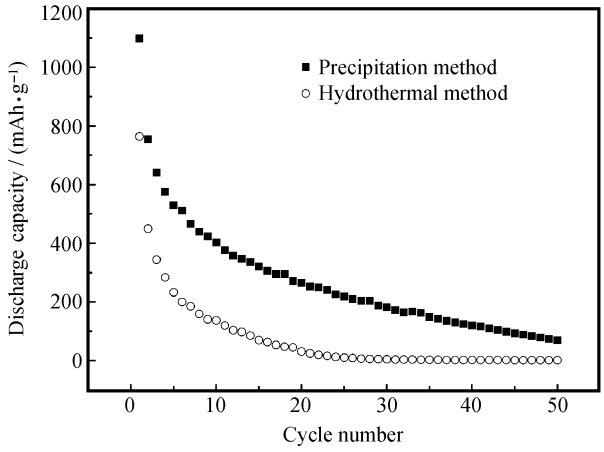


图 5　采用水热法和沉淀法制备的Fe_2O_3-CuO 电极的放电容量-循环次数图

Fig. 5　Relationship between the specific capacity and cycle number of Fe_2O_3-CuO electrodes with hydrothermal method and precipitation method

3　结　论

(1) 采用水热法可以制备出粒度分布较均匀、颗粒形状为块状、平均粒径约 30 nm 的纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物。而采用沉淀法可以制备出粒度分布较均匀、颗粒形状为球状、平均粒径约 90 nm 的纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物。

(2) 电化学研究表明，沉淀法制备的纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物电化学性能优于水热法制备的纳米Fe_2O_3-CuO 复合氧化物。

（3）采用不同方法制备得到的纳米Fe_2O_3-CuO复合氧化物，其电化学性能有较大的差别，这主要与颗粒形貌和尺寸有关，即复合金属氧化物颗粒大，充放电容量高，电化学性能好。

参考文献：

[1] Aishui Y, Roger F. Mesoporous Tin oxides as lithium intercalation anode materials [J]. J Power Sources, 2002, 104: 97-100.

[2] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. Tinbased amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material [J]. Science, 1997, 27: 1395-1397.

[3] Lou X W, Wang Y, Yuan C, et al. Template-free synthesis of SnO_2 hollow nanostructures with high lithium storage capacity [J]. Adv Mater, 2006, 18: 2325-2329.

[4] Yuan L, Guo Z P, Konstantinov K, et al. Nano-structured spherical porous SnO_2 anodes for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2006, 15: 345-348.

[5] Juttukonda V, Paddock R L, Raymond J E, et al. Facile synthesis of Tin oxide nanoparticles stabilized by dendritic polymers [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 420-421.

[6] 梁霍秀，边玉珍，叶世海，等. 氧化铁的制备及电化学性能研究 [J]. 南开大学学报，2006，39(3)：43-46.
Liang Huoxiu, Bian Yuzhen, Ye Shihai, et al. The preparation and electrochemical performance of hematite [J]. Acta Scientiarum Naturallum (Universitatis Nakaiensis), 2006, 39(3): 43-46.

[7] 夏晓红，贾志杰，范中丽，等. 纳米CuO制备研究 [J]. 材料科学与工程学报，2003，21(2)：200-204.
Xia Xiaohong, Jia Zhijie, Fan Zhongli, et al. Study on the synthesis of nano-CuO [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(2): 200-204.

[8] Liu Y, Mi C, Su L, Zhang X. Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 microspheres as anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochim Acta, 2008, 53: 2507-2513.

[9] Li W Y, Xu L N, Chen J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors [J]. Adv Funct Mater, 2005, 15 (5): 851-857.

[10] 黄　峰，卢献忠，易德莲，等. 多孔纳米Mg-Sn金属复合氧化物的制备及性能表征 [J]. 武汉科技大学学报：自然科学版，2006，29(4)：352-355.
Huang Feng, Lu Xianzhong, Yi Delian, et al. Synthesis and electrochemica properties of porous nanosized Magnesium-Tin metal composite oxides [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2006, 29 (4): 352-355.

[11] Belliard F, Irvine J S. Electrochemical performance of ball-milled ZnO-SnO_2 systems as anodes in lithiumion battery [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 219-222.

[12] Yuan Z Y, Huang F, Sun J T, et al. An amorphous nanosized Tin-Zinc composite oxide as a high capacity anode material for lithium ion batteries [J]. Chemistry Letters, 2002, 3: 408-409.

[13] 张志萍，刘红飞，程晓农. 化学共沉淀法合成低热膨胀ZrW_2O_8/ZrO_2复合材料 [J]. 复合材料学报，2008，25(4)：137-142.
Zhang Zhiping, Liu Hongfei, Cheng Xiaonong. Synthesis of ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with low thermal expansion using chemical co-precipitation method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 137-142.

[14] Li N C, Charles R M, Bruno S. Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 240-243.

[15] Yuan Z Y, Huang F, Feng C Q, et al. Synthesis and characterization of amorphous nanosized $MnSnO_3$ as a high capacity anode material for lithium ion battery [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22: 143-144.

[16] Nam S C, Yoon Y S, Cho W I, et al. Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3 (1): 6-10.

[17] Li H, Huang X, Chen L. Direct imaging of the passivating film and micro-structure of nanometer-scale SnO anodes in lithium rechargeable batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1998, 1(6): 241-243.

[18] Wu X L, Kim S B. Synthesis and electrode properties of α-Fe_2O_3 from iron phthalocyanine [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 1999, 2(4): 184-186.