



Ge/GeO₂/多层石墨纳米复合物锂离子电池负极材料性能研究

连小兵¹, 杨阳², 肖春妹¹, 黄妙龄¹, 陈文杰¹, 孙雪娇¹, 许妙琼¹, 郑明森³, 吴启辉^{1*}, 陈国良^{2*}

1. 泉州师范学院化工与材料学院材料化学系, 泉州 362000

2. 闽南师范大学化学与环境学院, 漳州 363000

3. 厦门大学化学与化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: qhwu@qztc.edu.cn; 961534967@qq.com

收稿日期: 2016-11-18; 接受日期: 2016-12-23; 网络版发表日期: 2017-03-15

教育部新世纪优秀人才计划(编号: NCET-13-0879)、福建省闽江学者特聘教授计划、泉州市桐江学者特聘教授计划和福建省自然科学基金(编号: 2016J01069)资助项目

摘要 由于其高容量、快速锂离子扩散速率和高电导性的优点, 锗被认为是一种非常有前景的锂离子电池负极材料. 本研究利用GeO₂和石墨作为前驱体, 通过水热法制备Ge/GeO₂/多层石墨复合物并将其应用于锂离子电池负极材料进行电化学性能研究. 实验结果表明, Ge/GeO₂纳米粒子的粒径约为40 nm. 该复合物电极的第一次充放电容量分别是2045和1146 mA h g⁻¹, 库仑效率为56.0%. 50圈充放电循环后, 当电压范围为0.01~1.50 V时, 容量保持在1008 mA h g⁻¹. 倍率实验表明, 该电极在1 C (1 C=1000 mA g⁻¹)和2 C倍率大电流下, 虽然容量略有衰减, 但仍保持790和710 mA h g⁻¹的高容量.

关键词 锗, 二氧化锗, 负极材料, 锂离子电池

1 引言

随着社会的发展, 锂离子电池(LIB)因其高能量、体积小、无污染等优点成为最常见的便携式电子设备的电源^[1-3]. 化石能源的消耗以及有害气体的排放严重影响人们的生活环境, 因此, 各国政府加重了研究和开发高能量LIB在新能源汽车领域应用的力度^[4,5]. 但要制备高性能LIB, 必须得到高容量、高稳定性的电极材料. Ge具有理论容量高(1600 mA h g⁻¹)^[6,7]、无毒、高电导率和高锂离子扩散速率等特点, 且在自然

界储量丰富, 使其和其氧化物成为一种优越的LIB负极材料^[8-13]. 但是该电极材料在嵌/脱锂离子的循环中, 出现了较大的体积变化, 严重影响了电极的电化学性能. 为了保持Ge材料的容量和提高其循环效率及寿命, 研究者们首先通过缩减材料的颗粒尺寸, 如制备纳米级的Ge电极材料, 缩短锂离子在材料内部的扩散距离, 增大锂离子的扩散系数, 使反应速率加快, 同时减少Ge在电化学循环中的体积变化. 其次, 通过制备Ge的复合材料, 扩大电极的比表面积, 如石墨烯与Ge纳米粒子复合来缓冲Ge材料在电化学过程中的体积变

引用格式: 连小兵, 杨阳, 肖春妹, 黄妙龄, 陈文杰, 孙雪娇, 许妙琼, 郑明森, 吴启辉, 陈国良. Ge/GeO₂/多层石墨纳米复合物锂离子电池负极材料性能研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 626-631
Lian X, Yang Y, Xiao C, Huang M, Chen W, Sun X, Xu M, Zheng M, Wu Q, Chen G. Ge/GeO₂/multi-layer graphite nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 626-631, doi: 10.1360/N032016-00200

化. 基于此考虑, 本文以 GeO_2 为Ge源, 采用化学还原法部分还原 GeO_2 制备 Ge/GeO_2 /多层石墨($\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$)纳米复合物, 并将其作为LIB负极材料进行储锂性能探究.

2 实验部分

2.1 氧化石墨的制备

氧化石墨采用经典的Hummers法^[14]制备. 将天然鳞片石墨1 g置于500 mL的圆底烧瓶中, 加入0.5 g硝酸钠, 在磁力搅拌下缓慢加入98%浓硫酸35 mL, 此过程在冰水浴冷却中进行, 保持温度在 $0\sim 4^\circ\text{C}$, 搅拌2 h. 然后将6 g高锰酸钾缓慢地加入圆底烧瓶中使其充分反应, 继续搅拌, 反应2 h后, 撤去冰水浴, 控制温度在 $(30\pm 3)^\circ\text{C}$, 缓慢加入50 mL去离子水, 使温度逐渐上升至 98°C , 继续搅拌4 h. 滴加10 mL 30% H_2O_2 , 反应完毕后抽滤, 用5% HCl溶液洗涤3次, 再用去离子水洗涤3次. 用 BaCl_2 溶液检测滤液中是否有 SO_4^{2-} , 2500 r min^{-1} 离心, 将样品置于 60°C 真空干燥箱中干燥, 备用.

2.2 Ge/GeO_2 /多层石墨复合物的制备

配制50 mL、0.1 mol/L的 NaBH_4 溶液, 置于冰水(4°C)中储存备用.

称取0.025 g已制备的氧化石墨溶解在100 mL水中, 超声24 h后透析24 h, 再次超声5 h, 备用.

在250 mL三颈烧瓶中加入0.475 g GeO_2 和20.5 mL 0.5 mol/L NaOH, 恒温搅拌并反应30 min, 待固体完全溶解后加入20 mL蒸馏水, 随后加入0.05 g牛血清白蛋白(BSA), 继续搅拌至完全溶解在溶液中. 用10%的稀盐酸调节pH到7. 然后加入氧化石墨, 搅拌1 h后转移到 60°C 水浴中. 温度恒定后, 在 N_2 保护下, 缓慢滴加30 mL NaBH_4 储备液, 直至溶液变为深棕色, 再保持3 h搅拌, 使其充分反应. 反应完毕后置于透析袋中透析24 h, 置于 55°C 真空干燥箱里过夜干燥. 将固体放入管式炉里, N_2 气氛下, 600°C 退火1 h. 得到还原氧化石墨比例约为10%的 Ge/GeO_2 /多层石墨纳米复合物. 将样品研磨成粉末状, 进行表征.

2.3 性能测试

复合材料的成分和晶体结构采用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, X'pert Pro Super X-ray diffractometer, Philips, 荷兰)进行分析, 扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描

速度为 5° min^{-1} . 复合材料表面形貌用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL Ltd., 日本)进行分析, 工作电压为120 kV. 将所制得的 Ge/GeO_2 /多层石墨复合材料、导电碳黑(Super P)与水性胶(LA)按7:2:1的质量比用超纯水混合得到均匀的浆料, 均匀地涂在铜箔片上. 60°C 真空干燥12 h后, 在Ar气氛的手套箱中组装扣式电池. 电池的容量和循环性能测试采用新威BT-5电池测试仪(深圳新威尔公司, 中国)在室温下进行, 电压测试范围为 $0.01\sim 1.50\text{ V}$ (vs. Li/Li^+).

3 结果与讨论

图1是复合物的TEM图, 可以看到 Ge/GeO_2 复合物为颗粒状, 其尺寸大小约为40 nm. 经超声后, Ge/GeO_2 复合物均匀地分散在MLG基质上, 这有利于缓冲电化学过程的体积膨胀.

图2为复合材料的XRD衍射图. 其中最强的峰为位于 $2\theta=26.03^\circ$ 的 GeO_2 (101)面反射峰, 这是由于 GeO_2 相对于Ge有较高的X射线灵敏因子. 其他对应于 GeO_2 的衍射峰主要有(100)、(110)、(012)、(111)、(200)和(121), 峰位分别对应于 $2\theta=20.62$ 、 36.12 、 38.14 、 39.61 、 41.95 、 59.06 处. 这些峰均与国际粉末衍射标

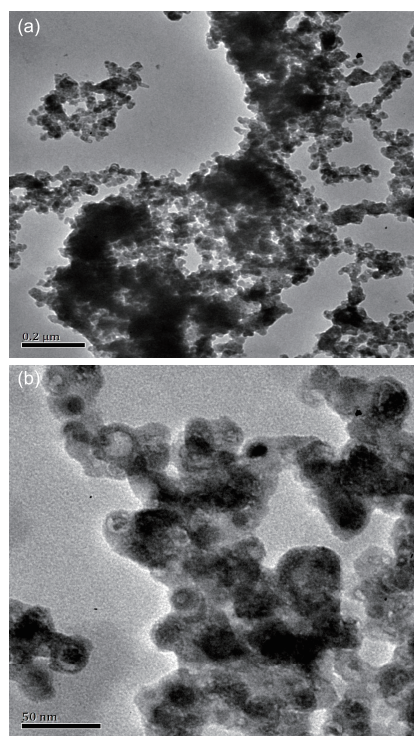


图1 $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$ 样品的(a)低和(b)高倍放大TEM图

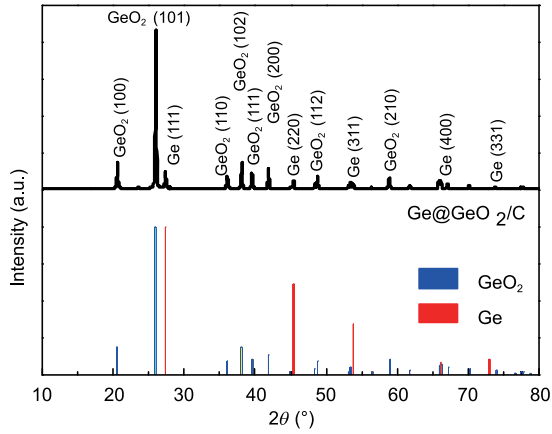


图2 Ge/GeO₂/MLG样品的XRD谱图(网络版彩图)

准联合委员会(JCPDS)卡片(No.83-2475) GeO₂所示的特征衍射峰一致,可知制备的GeO₂是六方晶型。Ge对应的主要衍射峰^[15-18]有(111)、(220)、(311)、(400)和(331),峰分别对应于 $2\theta=27.31$ 、 45.35 、 53.75 、 66.08 、 72.90° 。这些和JCPDS卡片(No.65-0333, Fd3m, $a=5.657$ Å) Ge所示的特征衍射峰一致,可知, Ge对应的是金刚石结构。

图3(a)是Ge/GeO₂/MLG复合物的傅里叶红外光谱图,扫描波数范围400~1200 cm⁻¹。由图中可观察到, 552 cm⁻¹峰对应于GeO₂的Ge-O-Ge弯曲振动峰, 而882和961 cm⁻¹处对应于GeO₂伸缩振动峰^[19]。516和585 cm⁻¹处可指认为晶体Ge的Ge-Ge的伸缩振动峰。GeO对应的峰的位置约在820~830 cm⁻¹并没有出现红外峰, 由此可以判断, 复合物锗氧化成分为GeO₂而不是GeO。从图3(b)中的拉曼光谱可以看到, 120、167和440 cm⁻¹是GeO₂的代表峰^[20]。120和167 cm⁻¹可指认为横光学模与纵光学模(TO-LO)的E对称, 而440 cm⁻¹处峰是对应于A₁模式^[21]。在300 cm⁻¹处的峰和572 cm⁻¹的包峰是晶体Ge的第一和第二级拉曼横光学光子模。1337和1605 cm⁻¹代表多层石墨的D峰和G峰, 高的两者峰强度之比(I_D/I_G)说明在本实验中石墨具有很高的缺陷密度。综合以上XRD、红外光谱和拉曼光谱数据, 证明所制备的材料是Ge/GeO₂/MLG复合物。

图4所示是将Ge/GeO₂/MLG复合材料以10°C min⁻¹在空气中加热到960°C得到的热重(TG)曲线。从TG曲线上可以看出, 加热到50°C后, 复合物质量开始减少, 直到约570°C出现平台。在50~100°C质量损失0.3%, 此阶段的质量减少是因为材料中水分的蒸发, 说明此材

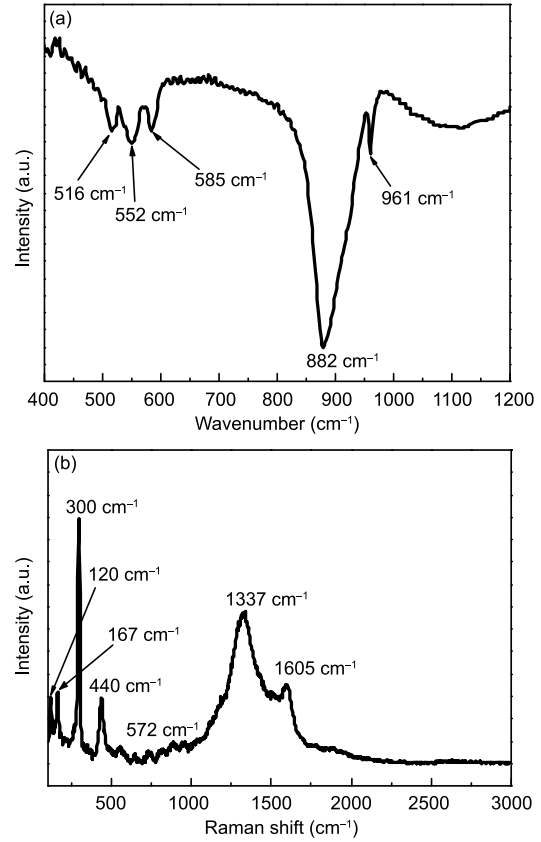


图3 复合物材料的(a)红外光谱和(b)拉曼光谱谱线

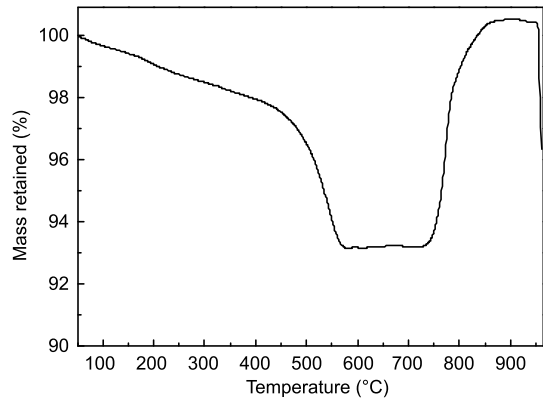
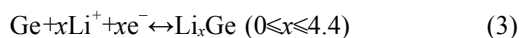
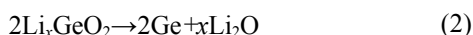


图4 Ge/GeO₂/MLG复合材料的热重曲线

料中含水分较少。100~750°C之间损失6.9%, 因为多层石墨燃烧氧化成CO₂, 说明多层石墨的含量约是7%, 这与合成前驱物的添加比例接近。在750°C后曲线呈上升趋势, 是因为Ge被氧化成GeO₂, 从而导致质量迅速增加。温度上升至900°C后质量停止上升, 说明样品中的Ge完全氧化为GeO₂。950°C后质量出现剧烈的下降,

这是由于 GeO_2 在这个温度开始分解为 Ge 和 O_2 . 以多层石墨含量为7%计算, 根据由于 Ge 氧化上升的质量比可以估算出复合物中 Ge 的含量为27%, 则 GeO_2 的含量为66%.

图5(a)中所示的是在0.01~1.50 V电压范围, 100 mA g^{-1} 电流密度下, $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$ 复合材料的第1、2、25和50圈的充放电循环曲线. 从图中可以看到, 第1圈充放电容量分别是1146和2045 mA h g^{-1} , 库仑效率为56.0%. 充放电循环的不可逆容量很大, 主要是由于: (1) $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$ 复合材料中的多层石墨有很大的表面积, 电解液与固体电极接触时形成不可逆的固体电解质界面(SEI)膜^[22], 电解液分解以及含氧官能团的还原; (2) 已有研究者报道, 在首次循环中, 当 GeO_2 与 Li^+ 离子反应时, GeO_2 会不可逆地与 Li^+ 离子结合生成合金, 再转换为 Ge , 然后生成的 Ge 会与 Li^+ 离子生成另一种合金化合物, 具体如下:



因此, 反应过程中会有不可逆的 Li 氧化物生成造成容量损失. 如果要增大第1圈电化学循环的库仑效率, 可以通过电极表面碳包覆, 减少SEI膜的形成, 同时在本实验中还可以通过减少复合物中 GeO_2 的含量, 从而减少首次循环中不可逆 Li_2O 的形成. 第2、25和50圈的充放电容量分别为1130和1047 mA h g^{-1} 、1018和1014 mA h g^{-1} 、1001和998 mA h g^{-1} . 它们的库仑效率分别为92.6%、99.6%和99.7%.

在第1圈放电曲线中, 0.76和0.50 V出现两个电压平台, 0.76 V的电压平台是由于 GeO_2 与 Li^+ 形成 Li_xGeO_2 合金, 0.50 V的电压平台是由于 Li_xGeO_2 合金分解为 Ge 和 Li_2O , 同时 Ge 纳米粒子会嵌入 Li_2O 基质当中. 0.50 V以下是在电化学驱动电解质退化下形成的一种胶体聚合物层^[23]. 第2圈中, $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$ 电极仅在0.62 V出现一个较为勉强的电压平台外, 几乎没有其他的电压平台, 是因为 Ge 材料与多层石墨的电化学储锂行为重叠导致的. 第25和50圈的充放电循环中几乎看不到电压平台, 且曲线基本重合, 这表明 $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$ 复合材料作负极材料在循环中的稳定性非常好.

为了更好地了解电极的反应过程, 图5(b)是对图5(a)曲线进行微分的结果. 在第1圈循环曲线中,

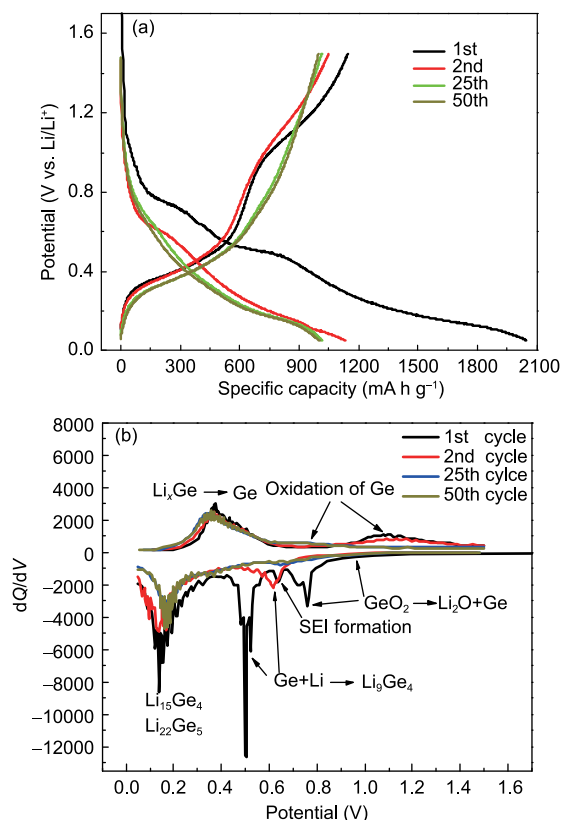
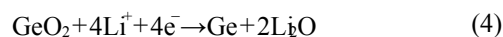
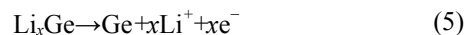


图5 $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{MLG}$ 复合材料的(a)充放电曲线和(b)容量电压微分曲线(网络版彩图)

阴极过程中出现4个峰. 一个包峰从1.2 V开始, 然后出现一个尖锐的峰在0.76 V, 它可以归结于发生如下反应^[24]:



位于0.62 V的峰是由于形成SEI膜引起的^[25], 位于0.50和0.14 V的两个峰是体现形成 Li_9Ge_4 和 $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4 + \text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ 的过程. 在第2次循环中, 形成 Li_9Ge_4 的峰移到了0.60 V, 在25和50圈循环中移到0.66 V, 这是由于第1圈形成的SEI膜改变了电极/电解液界面的电学性质. 值得注意的是, 与图5(a)的结果一样, 第25和50圈的微分曲线基本重叠, 同时峰也变得平缓, 这是由于经过多次循环反应后, 晶态的 Ge 逐渐变为更小颗粒的非晶态结构. 在阳极反应中, 位于0.42 V的峰以及0.53 V的肩峰是对应于阴极的0.14 V的还原峰, 基于如下反应:



2个约在0.7和1.1 V的包峰是Ge的氧化峰^[26]。

图6为 Ge/GeO₂/MLG 复合材料在电流密度为100 mA g⁻¹的循环性能图。电压范围为0.01~1.50 V (vs. Li/Li⁺)。第1圈循环与其余周期相比,由于初始形成SEI膜和不可逆Li₂O物种的形成,所以远大于理论容量的初始容量,但在第2圈循环中放电容量就基本保持稳定,其值为1130 mA h g⁻¹, Ge/GeO₂/MLG复合材料在50圈循环后,可逆容量仍然保持在1008 mA h g⁻¹,容量的保持率为88%。除了前几圈循环的容量有少量降低外, Ge/GeO₂/MLG复合材料的可逆容量是相当稳定的。这可能是由于Ge/GeO₂/MLG复合材料中含有GeO₂和MLG,减小电化学反应过程中材料体积膨胀引起的内应力,使材料整体骨架结构稳定,循环稳定性大大提高。

由图7可见,该复合材料具有良好的倍率性能,在大电流的循环中,尤其在1 C (1000 mA g⁻¹)和2 C电流密度下,容量分别可达790和710 mA h g⁻¹,远高于商业

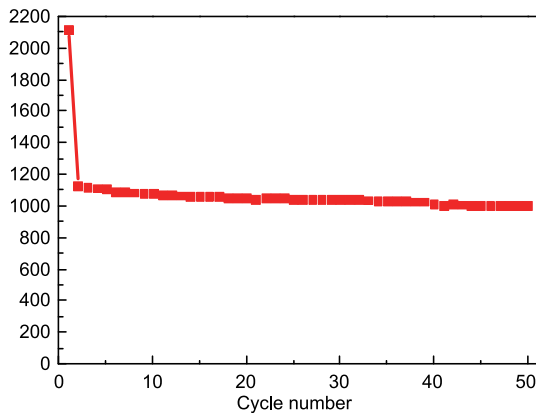


图6 Ge/GeO₂/MLG复合材料的容量循环曲线(电流密度0.1 C=100 mA g⁻¹) (网络版彩图)

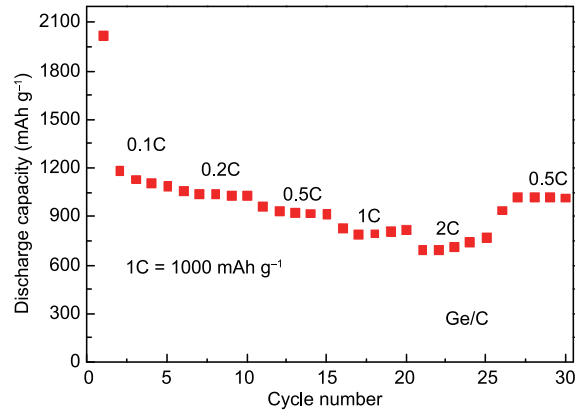


图7 Ge/GeO₂/MLG复合材料的容量倍率曲线(网络版彩图)

用的石墨材料。在0.1、0.2、0.5、1和2 C的不同的电流密度下经过30圈循环后回到0.1 C, Ge/GeO₂/MLG复合材料的容量仍能恢复到960 mA h g⁻¹。

4 结论

利用简单的水热法制备了Ge/GeO₂/MLG复合材料,并研究其成分和微观结构以及电化学性能。结果显示, Ge/GeO₂/MLG复合材料具有良好的电化学循环性和稳定性。由于嵌锂的影响,纯的Ge纳米粒子会产生280%的体积变化,过度膨胀的体积严重损坏电池的循环性能,通过和GeO₂以及多层石墨的复合,不仅可以减缓Ge的体积膨胀,同时也可以增加电极中Ge的含量,从而保证电极的电化学容量。该研究说明, Ge/GeO₂/MLG复合材料可作为一种新型的锂离子电池的负极材料,因其制作简单、性能优越,有望实现在工业上的大规模生产。

参考文献

- 1 金玉红,王莉,尚玉明,高剑,李建军,何向明. 中国科学: 化学, 2015, 45: 158-167
- 2 Zhang J, Yu A. *Sci Bull*, 2015, 60: 823-838
- 3 Shi JL, Zhang JN, He M, Zhang XD, Yin YX, Li H, Guo YG, Gu L, Wan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 20138-20146
- 4 Fang JC, Xu YF, Xu GL, Shen SY, Li JT, Huang L, Sun SG. *J Power Sources*, 2016, 304: 15-23
- 5 Deng YP, Fu F, Wu ZG, Yin ZW, Zhang T, Li JT, Huang L, Sun SG. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 257-263
- 6 Li W, Yang Z, Cheng J, Zhong X, Gu L, Yu Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 4532-4537
- 7 Li H, Zhong XQ, Sun YL, Huang CY, Wu QH. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 437-440
- 8 Li X, Yang Z, Fu Y, Qiao L, Li D, Yue H, He D. *ACS Nano*, 2015, 9: 1858-1867
- 9 Liang J, Li X, Hou Z, Zhang T, Zhu Y, Yan X, Qian Y. *Chem Mater*, 2015, 27: 4156-4164

- 10 Qiu H, Zeng L, Lan T, Ding X, Wei M. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1619–1623
- 11 Xue DJ, Xin S, Yan Y, Jiang KC, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2512–2515
- 12 Ren JG, Wu QH, Tang H, Hong G, Zhang W, Lee ST. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 1821–1826
- 13 Lv D, Gordin ML, Yi R, Xu T, Song J, Jiang YB, Choi D, Wang D. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1059–1066
- 14 Ren JG, Wang C, Wu QH, Liu X, Yang Y, He L, Zhang W. *Nanoscale*, 2014, 6: 3353–3360
- 15 Wu J, Sun Y, Zou R, Song G, Chen Z, Wang C, Hu J. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3674–3677
- 16 Neiner D, Chiu HW, Kauzlarich SM. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11016–11017
- 17 Zhang XM, Hao ZM, Zhang WX, Chen XM. *Angew Chem*, 2007, 119: 3526–3529
- 18 Neiner D, Kauzlarich SM. *Chem Mater*, 2010, 22: 487–493
- 19 Ardyanian M, Rinnert H, Vergnat M. *J Lumin*, 2009, 129: 729–733
- 20 Sato T, Suda J. *J Phys Soc Jpn*, 1998, 67: 3809–3815
- 21 Sui Z, Herman IP. *Phys Rev B*, 1993, 48: 17938–17953
- 22 Liu X, Wang D, Wan L. *Sci Bull*, 2015, 60: 839–849
- 23 Chang K, Chen W. *ACS Nano*, 2011, 5: 4720–4728
- 24 Seng KH, Park M, Guo ZP, Liu HK, Cho J. *Nano Lett*, 2013, 13: 1230–1236
- 25 Seng KH, Park MH, Guo ZP, Liu HK, Cho J. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5657–5661
- 26 Zhong C, Wang JZ, Gao XW, Wexler D, Liu HK. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10798–10804

Ge/GeO₂/multi-layer graphite nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries

Xiaobing Lian¹, Yang Yang², Chunmei Xiao¹, Miaoling Huang¹, Wenjie Chen¹, Xuejiao Sun¹, Miaoqiong Xu¹, Mingsen Zhang³, Qihui Wu^{1*}, Guoliang Chen^{2*}

¹ Department of Materials Chemistry, School of Chemical Engineering and Materials Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China

² School of Chemistry and Environment Science, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China

³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding authors (email: qhwu@qztc.edu.cn; 961534967@qq.com)

Abstract: Germanium (Ge) has been considered as a promising material applied in lithium-ion batteries due to its unique properties, e.g. high capacity, fast lithium-ion diffusivity, and high electrical conductivity. In this work, Ge/GeO₂/multi-layer graphite (Ge/GeO₂/MLG) nanocomposites have been synthesized using a solution process from graphite oxide and GeO₂ precursors. The electrochemical performances of the prepared Ge/GeO₂/MLG nanocomposites were then investigated. The experimental results indicated that in the first cycle, the electrode delivered discharge and charge capacities of 2046 and 1146 mA h g⁻¹, giving the Coulombic efficiency of 56.0%. After 50 cycles, the electrode capacity was still maintained at 1008 mA h g⁻¹ at 100 mA g⁻¹ in the potential range from 0.01 to 1.5 V, and it reached high capacities of 790 and 700 mA h g⁻¹ at the high rates of 1 and 2 A g⁻¹.

Keywords: Ge, GeO₂, anode electrode, lithium-ion batteries

doi: 10.1360/N032016-00200