

DOI: 10.13208/j.electrochem.170412

Artical ID:1006-3471(2018)03-0207-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(3): 207-215

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Co₃(HCOO)₆@rGO 作为锂离子电池 负极材料的研究

江 恒, 范镜敏, 郑明森*, 董全峰*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系,
能源材料协同创新中心, 福建 厦门 361005)

摘要: MOFs 材料作为一类新型的锂离子电池电极材料而受到广泛关注和研究. 作者通过溶液扩散法将 Co₃(HCOO)₆ 原位负载在 rGO(还原氧化石墨烯)上制备出 Co₃(HCOO)₆@rGO 复合材料. 将 Co₃(HCOO)₆@rGO 作为锂离子电池负极材料, 以 500 mA·g⁻¹ 的电流密度恒电流充放电循环 100 周后, 仍然保持有 926 mAh·g⁻¹ 的比容量, 亦表现出很好的倍率性能. 循环伏安和 X-射线光电子能谱测试表明, Co₃(HCOO)₆@rGO 材料上的 Co²⁺ 和甲酸根在充放电过程中均发生可逆的电化学反应. 对比同样采用溶液扩散法合成的 Co₃(HCOO)₆ 的测试结果发现, rGO 起到活化甲酸根的电化学反应的作用, 同时也改善了 Co₃(HCOO)₆ 的倍率性能. 将 MOFs 材料与 rGO 复合为优化 MOFs 材料的电池性能提供了一个新思路.

关键词: Co₃(HCOO)₆@rGO; Co₃(HCOO)₆; 甲酸根; 负极; 锂离子电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

随着人类对环保问题的日益重视、绿色能源技术和低碳经济的发展, 人们对高性能储能系统的需求越来越大^[1]. 锂离子电池作为当前最先进的电化学储能和转换系统, 具有广泛的应用范围, 包括混合动力车辆、纯电动汽车、太阳能和风力发电储能、电站储能、电动工具以及智能网络等^[2]. 石墨作为商品化的锂离子电池的负极材料, 质量比容量较低 (372 mAh·g⁻¹), 且嵌锂电位平台接近金属锂, 快速充电或低温充电易发生“析锂”现象引发安全隐患. 另外, 石墨的溶剂相容性差, 在含碳酸丙烯酯等低温电解液中易发生剥离导致容量衰减. 因此, 研发具有高容量、长寿命、安全可靠的新型负极以替代石墨类碳负极是未来的发展方向.

目前, 非碳负极材料按照电化学反应机理主要分为嵌入型材料、合金化型材料和转化型材料. 嵌入型负极材料如钛氧化物类储锂位点少, 容量较低. 合金化型材料如硅基、锡基等负极材料尚存在体积膨胀较大和首次库仑效率低等问题. 作为一种典型的转化型负极材料, 过渡金属氧化物相

比于嵌入型材料, 由于金属活性中心涉及多电子反应, 具有很高的比容量. 然而, 过渡金属氧化物尚存在循环稳定性和倍率性能较差等问题^[3].

近年来, 有机材料成为锂离子电池负极材料的一个研究热点. 由于具有分子结构多样、比容量较高、绿色环保和成本低廉等优点已成为一种发展前景较好的负极材料. 在充放电过程中, 通过特定的官能团可逆的断键和成键, 有机物表现出较好的电化学活性. 在目前许多基于不同官能团的有机物负极材料的文献报道中, 有机酸盐是受关注度较大的一类材料. Armand 等^[4]将粘康酸锂和对苯二甲酸锂作为负极材料, 在 0.05C 的倍率下, 前者循环 80 周后的比容量为 125 mAh·g⁻¹, 而后者循环 50 周后保持有 234 mAh·g⁻¹ 的比容量. Wang 等^[5]将 2,5-二羟基对苯二甲酸锂纳米片作为负极材料应用于锂离子电池中, 以 0.1C(24.1 mA·g⁻¹) 的倍率恒电流充放电 50 周后的比容量为 232 mAh·g⁻¹. 充放电过程的机理研究表明, 羧酸根上碳氧键可逆的断键和成键是其能够储能的原因. 然而, 使用

收稿日期: 2017-04-12, 修订日期: 2017-06-07 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn, mszheng@xmu.edu.cn

973 项目(No. 2015CB251102)和国家自然科学基金项目(No. U1305246, No. 21673196, No. 21621091)资助

有机羧酸盐作为负极材料,由于其分子量较大,导致比容量尚有很大的提升空间,且由于有机物较差的导电性,施加在其上的电流密度不能过大。

为发挥过渡金属离子高可逆容量的优势,以及使用低分子量有机物电极材料提高比容量,作者通过金属离子和有机配体形成三维多孔金属有机框架材料(MOFs)制备多氧化还原活性位点的电极材料,通过还原氧化石墨烯负载进一步提高材料的电子传导能力,获得高性能锂离子电池负极材料。金属-有机框架材料是由多齿有机配体与金属离子通过自组装过程形成的具有周期性网络结构的一类新材料^[6],具有较大的比表面积、孔径可调、高孔隙率、低密度和结构可控以及配体多样等特点^[7],在气体储存^[8]、催化^[9]、药物运输^[10]、磁性材料^[11]、发光材料^[12]等方面有着广泛的研究与应用。

近年来,许多文献报道了 MOFs 材料作为锂离子电池负极材料的研究。Li 等^[13]将 MOF-177 作为负极材料,充放电 50 周后的可逆容量约为 100 mAh·g⁻¹,Gou 等^[14]制备出 Co₂(OH)₂BDC 材料作为负极,其在 50 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 100 周后表现出约 650 mAh·g⁻¹ 的比容量,在 500 mA·g⁻¹ 的电流密度下,其可逆比容量为 210 mAh·g⁻¹。MOFs 负极材料在比容量和倍率性能上都还有较大的改进空间。

作者在此报道一种具有多个氧化还原中心位点的锂离子电池负极材料,以 Co²⁺ 为金属中心,甲酸根为配体,引入还原氧化石墨烯,通过溶液扩散法原位制备 Co₃(HCOO)₆/还原氧化石墨烯复合材料(以下简称为 CoFA@rGO)。基于相同的反应机理,相比于大分子量的羧酸根,小分子量的甲酸根可以使材料表现出更高的比容量。还原氧化石墨烯(rGO)能在一定程度上改善复合材料的导电性,从而利于材料表现出更好的倍率性能^[15],因此,通过原位生长方式得到的 CoFA@rGO 复合材料,在 500 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 100 周后,仍保持有 926 mAh·g⁻¹ 的比容量,具有高比容量和很好的循环稳定性。在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下,具有 501 mAh·g⁻¹ 的比容量,表现出很好的倍率性能。作者还采用循环伏安(CV)和 X-射线光电子能谱(XPS)技术研究 CoFA@rGO 充放电过程的机理,并与同样使用溶液扩散法制备的 Co₃(HCOO)₆(以下简称为 CoFA)进行对比。由于 MOFs 材料结构设计丰富多样,本文提供了一种有效的制备高性

能锂离子电池负极材料的新方法。

1 实验

1.1 试剂与仪器

Co(NO₃)₂·6H₂O(分析纯)、甲醇(分析纯)、甲酸(分析纯)、三乙胺(分析纯)、丙酮(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、浓 H₂SO₄(分析纯)、NaNO₃(分析纯)、KMnO₄(分析纯)、双氧水(30%,分析纯)、氨水(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,化学纯)、膨胀石墨(化学纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;导电剂 Super-P(化学纯,厦门宝龙工业股份有限公司);PVDF(化学纯,成都茵地电源科技有限公司);锂离子电池有机电解液(优级纯,珠海市赛纬电子材料有限公司);金属锂(优级纯,北京有色金属研究所)。

美国 TA 仪器公司 SDT-Q600 同步热分析仪;日本理学公司 Rigaku Ultima IV X-射线衍射仪;日本日立公司 S-4800 高分辨场发射 SEM;深圳嵩和实业有限公司新威高精度电池性能测试系统;美国 EG&G 公司 273 A 恒电流/恒电位电化学工作站;日本 ULVAC-PHI 公司 PHI 5000 Versa Probe III X-射线光电子能谱仪。

1.2 材料的合成

1) CoFA 的合成

将溶解有 3.00 g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 的 25 mL 甲醇溶液倒入溶解有 2.27 g 的 88% 甲酸水溶液和 2.00 g 三乙胺的 25 mL 甲醇溶液,摇匀,静置过夜,离心分离并用甲醇清洗沉淀物,于 120 °C 真空烘干获得产物。

2) rGO 的合成

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯。取 1 g 热处理过的膨胀石墨、6 g KMnO₄ 和 1 g NaNO₃ 加入烧杯中,磁力搅拌下缓缓加 60 mL 浓 H₂SO₄,搅拌反应过夜。将反应液缓慢倒入 200 mL 去离子水中,待温度冷却至室温后,加入 30% H₂O₂ 直至溶液由棕红色转变为亮黄色,得到氧化石墨烯(GO)溶液。将 GO 溶液离心分离并用去离子水洗涤得到棕红色的胶状 GO 备用。取 GO 溶液 30 mL(含 GO 约 0.2 g),稀释至 100 mL 得到亮黄色溶液,加入 0.2 g 表面活性剂 SDBS 磁力搅拌 1 h,用氨水调节 pH 值到 10 左右,转移至水热釜中于 180 °C 水热反应 6 h。将产物过滤,用水和乙醇洗涤并于 65 °C 真空干燥,最后将其置于 1500 °C、N₂ 气氛下

进行 3 h 的高温还原,得到 rGO.

3) CoFA@rGO 的合成

将 40 mg 的 rGO 和 1.50 g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 加入 30 mL 甲醇中,磁力搅拌 2h. 将上述悬浊液倒入溶解有 1.14 g 的 88%甲酸水溶液和 1.00 g 三乙胺的 20 mL 甲醇溶液,摇匀,静置过夜. 离心分离并用甲醇清洗沉淀物,于 120 °C 真空烘干获得产物.

1.3 材料性能的分析测试

1) 热分析

DSC-TGA 测试条件为:空气气氛(O₂:20% + N₂:80%),温度范围:室温至 800 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹.

2) X-射线衍射分析

以 CuK_α 作为靶材,波长 λ 为 1.54056 Å,管电压为 35 kV,管电流 15 mA,扫描步长 0.0167°,扫描速率为 20°·min⁻¹,扫描角度范围 5° ~ 50°.

3) 扫描电子显微镜分析

样品均在真空干燥后直接通过导电胶黏贴在样品台上,导电性较差的样品通过溅射仪真空镀膜一层几纳米厚的 Pt 以增强导电性.

4) 恒电流充放电测试

将新组装的扣式电池放置 6 h 以上,待电池稳定后再进行测试. 充放电电压窗口为 0.02 ~ 3.0 V,以 100 mA·g⁻¹ 的电流密度对电池进行 5 次充放电循环,作为电极的活化过程,再以 500 mA·g⁻¹ 的电流密度进行恒电流充放电循环.

5) 倍率性能测试

将新组装的扣式电池放置 6 h 以上,待电池稳定后再进行测试. 充放电电压窗口为 0.02 ~ 3.0 V,以 100 mA·g⁻¹ 的电流密度对电池进行 5 次充放电循环,再以 500 mA·g⁻¹ 的电流密度进行恒电流充放电循环 15 次,随后设置电流密度由小到大(500、1000、2000、5000 mA·g⁻¹)进行测试,最后将电流密度恢复到 500 mA·g⁻¹.

6) 循环伏安测试:

采用两电极体系,以 0.05 mV·s⁻¹ 的扫速、0.02 ~ 3.0 V 的扫描电位范围从电池的开路电位往负方向开始扫描.

7) X-射线光电子能谱测试

对铜箔上的电极材料进行 XPS 测试,使用 Al K_α(1486.6 eV) 为激发源,操作功率为 23.2 W,样品室真空度 <10⁻⁶ Pa. 利用吸附的 C1s(284.5 eV) 峰作为内标来校正荷电效应造成的谱线移动,测

试样品的宽谱和相关元素的窄谱以分析材料中元素价态的变化.

1.4 电池组装和拆解

将活性材料、导电剂 super-P、粘结剂 PVDF 按照 7:2:1 的质量比混合,以 NMP 作为分散剂,球磨 6 h 得到浆料,将其均匀地涂到铜箔上,于 120 °C 下真空干燥过夜,以 20 MPa 压力压制后得到极片. 取上述极片与直径 1.6 cm、厚度为 1 mm 的金属锂片分别作为正极和负极,取 Celgard 2400 微孔聚丙烯膜作为隔膜,含 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的 EC/DMC/DEC (按体积比为 1:1:1 混合) 溶液作为电解液,在 Ar 气氛的手套箱组装 CR 2016 扣式电池.

为检测充放电过程中材料的变化,采用非原位手段测试电极材料的 XPS 谱图,因此需要在 Ar 气氛的手套箱中拆解电池. 将 CR 2016 扣式电池拆开,取出电极片置于 DMC 液体中浸泡清洗 30 min,再将其置于手套箱中晾干,备用.

2 结果与讨论

2.1 材料的合成和表征

以 rGO 为载体,使用溶液扩散法原位负载合成 CoFA@rGO. 用相同的方法合成 CoFA 作为对比,两者的 XRD 谱图如图 1 所示. CoFA 的衍射峰与使用 CoFA 单晶的 X-射线衍射数据模拟得到的图谱^[16]相一致,图谱中没有发现其他杂质相,表明采用溶液扩散法成功合成出纯 CoFA. 合成的 CoFA 属于单斜晶系、P2₁/c 空间群,晶格常数为: $a = 11.2858(4) \text{ \AA}$, $b = 9.8690(4) \text{ \AA}$, $c = 18.1797(6) \text{ \AA}$, $\beta = 127.193(2)^\circ$, $V = 1613.0(1) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{calc}} = 1.840 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

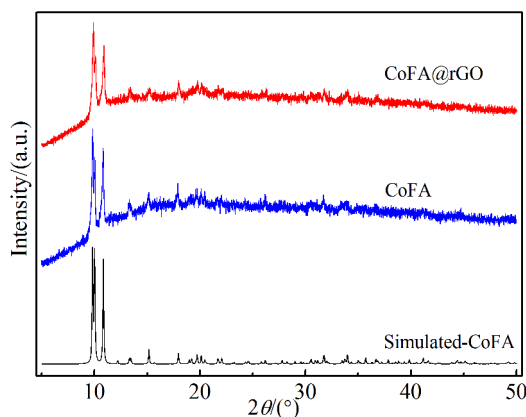


图 1 CoFA@rGO、CoFA 和模拟 CoFA 的 XRD 谱图

Fig. 1 Powder XRD patterns of CoFA @rGO and CoFA. The simulated spectrum of CoFA is included.

CoFA@rGO 具有与 CoFA 相同的衍射峰位置,表明其中存在 CoFA. 使用 SEM 进一步观察材料的形貌,如图 2(A)和(C)所示,粒径约为 400 nm 的 CoFA 球状颗粒均匀地分布在透明蝉翼状的 rGO 薄膜上,结合 XRD 测试的结果可知,通过溶液扩散法原位负载的方式可以成功合成出 CoFA 均匀负载在 rGO 上的 CoFA@rGO 复合材料. CoFA 的 SEM 照片如图 2(B)和(D)所示,CoFA 以大量的球状颗粒的形式存在,粒径约为 400 nm 的颗粒表面粗糙,没有特殊的形貌.

CoFA@rGO 和 CoFA 的 TGA 曲线如图 3 所示. CoFA@rGO 在 50 °C 左右发生轻微的热失重,这是由于其吸附的水分蒸发引起的,在 300 °C 左右时伴随着 CoFA 的完全分解,材料出现明显的热失重,而随着温度的继续升高,在 350 °C ~ 500 °C

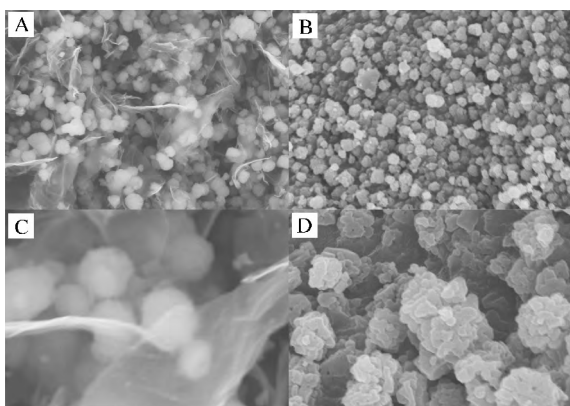


图 2 CoFA@rGO(A 和 C)和 CoFA(B 和 D)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CoFA@rGO (A and C) and CoFA (B and D)

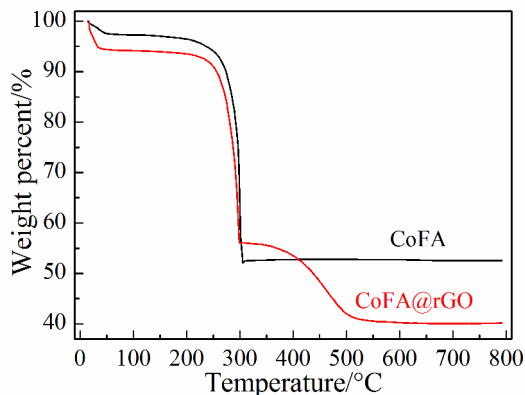


图 3 CoFA@rGO 和 CoFA 在空气气氛中的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves for CoFA@rGO and CoFA in air atmosphere

又出现由于 rGO 氧化分解引起的热失重,最后材料的质量趋于稳定,残渣成分是 Co_3O_4 , 剩余质量百分比为 40.1%, 据此计算得出 CoFA@rGO 中碳含量为 20.8%. CoFA 的 TGA 曲线仅在 300 °C 左右出现一次由于材料分解引起的明显掉重, 随后质量基本保持不变,扣除水分的质量, 剩余 53.8% 的残留物含量与 Co_3O_4 相对于 CoFA 的质量百分比基本一致.

2.2 材料的电化学性能

对 CoFA@rGO 进行电化学性能测试, 并与 CoFA 做对比. 以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度对电池进行 5 次充放电循环活化后, 再以 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度对 CoFA@rGO 和 CoFA 进行恒电流充放电循环得到如图 4A 所示的循环性能图. CoFA@rGO 首周放电和充电比容量分别为 $1896 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1067 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首周充放电效率为 56.3%, CoFA 首周放电和充电比容量分别为 $1900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1079 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首周充放电效率为 56.8%, 两者首周库仑效率相近, 较低的库仑效率与首周循环过程中材料表面形成 SEI 膜有关. CoFA@rGO 和 CoFA 在前几周循环中均有明显的容量衰减, 循环 10 周以后, 放电容量分别为 $780 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $329 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 随后两者容量趋于稳定且略有上升, 库仑效率均接近 100%, 表现出很好的循环稳定性. 在循环 100 周后, CoFA@rGO 的比容量为 $926 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比于第 10 周的放电容量, 保持率为 119%, 而 CoFA 的比容量为 $402 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 122%. 两者的恒电流循环测试表明, CoFA@rGO 具有显著高于 CoFA 的比容量.

图 4B 是 CoFA@rGO 和 CoFA 的倍率性能图. 图中显示, 将电流密度从 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 不断增大, 在 $500, 1000, 2000, 5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, CoFA@rGO 分别具有 $812, 727, 638$ 和 $501 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 而 CoFA 的比容量分别为 $414, 287, 99$ 和 $57 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当电流密度恢复到 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, CoFA@rGO 和 CoFA 的充放电比容量分别恢复到 $810 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 两者均表现出对突然变化的电流的稳健性. 比较两者在 $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的比容量, CoFA@rGO 仍能保持 $501 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CoFA 只有 $57 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 表明 rGO 的引入有效地改善了材料的倍率性能.

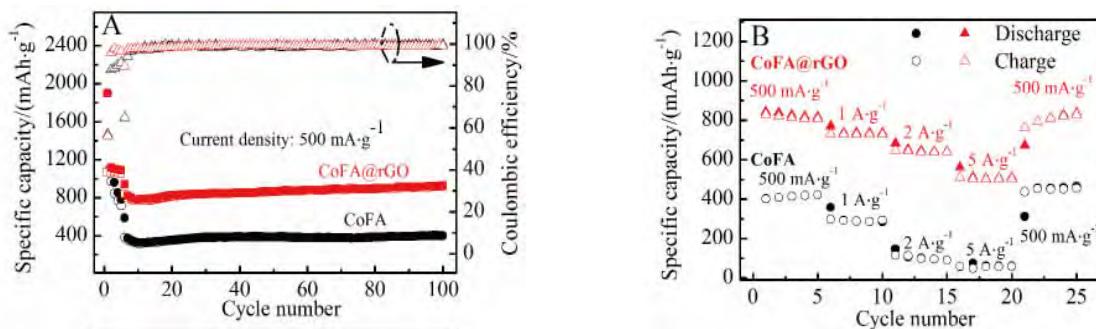


图 4 A. CoFA @rGO 和 CoFA 在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环性能和库仑效率; B. CoFA @rGO 和 CoFA 在不同电流密度下的倍率性能

Fig. 4 A. Cycling performance and coulombic efficiency curves of CoFA @rGO and CoFA at a current density of $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; B. Rate performances of CoFA @rGO and CoFA at different current densities

2.3 材料的机理探讨

为探究 CoFA @rGO 负极材料的电化学反应机理以及其相较于 CoFA 更高的比容量的原因,作者测试了 CoFA @rGO 和 CoFA 的循环伏安曲线及充放电前后 Co2p 和 C1s 高分辨 XPS 能谱. 以 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速测试 CoFA @rGO 的 CV 曲线如图 5(A) 所示, 在首周循环过程中, CoFA @rGO 分别在 1.2 V、1.0 V 和 0.7 V 出现明显的还原峰, 可归因于 CoFA 的还原和 SEI 膜的形成, SEI 膜通常在电位 0.8 V 以下形成^[17], 0.7 V 的还原峰是由 SEI 膜的形成和甲酸根的还原两种原因导致的. 复合材料在 1.5 V 处较小的还原峰是由于材料表面反应活性较高的位点优先还原引起的. 氧化过程在 1.3 V 和 2.2 V 处出现明显的氧化峰, 对应于 CoFA 的氧化反应. 第 1 周循环出现两对明显的氧化还原峰, 其中处于 1.5 V 和 1.8 V ~ 2.3 V 的一对峰在随后的循环过程中不断位移, 在循环稳定后的第 10 周, 1.5 V 的还原峰向低电位位移, 在 1.0 V 出现明显的还原峰, 在 1.1 V 出现较小的还原峰, 两个还原峰较为接近, 对应于 Co^{2+} 的还原. 1.8 V ~ 2.3 V 处的氧化峰移动到 1.9 V, 这对峰对应于 Co 单质的氧化反应; 第 2 周循环出现的另一对氧化还原峰位于 0.8 V 和 1.2 V, 其与文献中报道的羧酸根的氧化还原峰位置相近 (0.7 V 和 1.1 V)^[18], 可归因于甲酸根的氧化还原反应, 其中 1.2 V 的氧化峰在随后的循环中峰电流和峰形变化较小, 0.8 V 的还原峰向高电位移动了 0.05 V, 峰电流有所增加, 这些现象表明这一对峰在循环过程中较为稳定, 可逆性较好. 以上结果表明, CoFA @rGO 中的 Co^{2+} 和甲酸根在充放电过程中均参与了电化学反应.

为探究循环稳定后 CoFA @rGO 负极的电化学反应机理, 测试充放电前及充放电循环稳定后电压最终分别截止在 3 V 和 0.02 V 的极片的 Co2p 和 C1s 高分辨 XPS 能谱(图 5(B)和(C)).图 5(B) 显示, 充放电前, Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 主峰结合能分别位于 780.9 eV 和 796.7 eV, 在 786.6 eV 和 802.9 eV 处的两个小峰分别是 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 主峰的卫星峰, 它们与主峰约 6 eV 的结合能差值是 Co^{2+} 的特征^[19-21]. 充放电循环稳定后电压最终截止在 3 V 的极片的 XPS 能谱分峰结果与充放电前的类似, 钴元素以 Co^{2+} 的形式存在; 最终截止在 0.02 V 的极片的能谱图在 778.4 eV 和 793.1 eV 处出现 Co 单质峰^[19, 22](图中出现 Co^{2+} 的峰与样品转移过程中钴单质被氧化为 Co^{2+} 有关). 将上述结果与 CV 测试结果比较, 表明循环稳定后处在 1.0 V 和 1.9 V 的一对氧化还原峰对应着 Co^{2+} 的氧化还原反应.

对 C1s 高分辨 XPS 能谱分峰的结果如图 5 (C) 所示, 出现在 284.5 eV 的峰对应于导电剂 super P 和 rGO 上的石墨化碳, 285.6 eV 处的峰归属于粘结剂 PVDF (聚偏氟乙烯) 的 CH_2 ^[23-24], 286.7 eV 处的峰对应于 C-O 单键^[25], 甲酸根上的碳在 288.6 eV^[23], 290.1 eV 的峰对应于 SEI 膜中的 Li_2CO_3 和 ROCO_2Li ^[25], 290.9 eV 处的峰归属于粘结剂 PVDF 的 CF_2 ^[24]. CoFA @rGO 在充放电前不存在 SEI 膜, 因此 290.1 eV 处没有峰. CoFA @rGO 的甲酸根在充放电前和充放电后电压最终截止在 3 V 的样品的结合能都在 288.6 eV, 而充放电后电压最终截止在 0.02 V 的极片, 其相对应的峰移动到 288.0 eV, 表明甲酸根在还原过程中形成新的物质, 其在充放电循环中进行可逆的电化学反应. CV 曲线中循

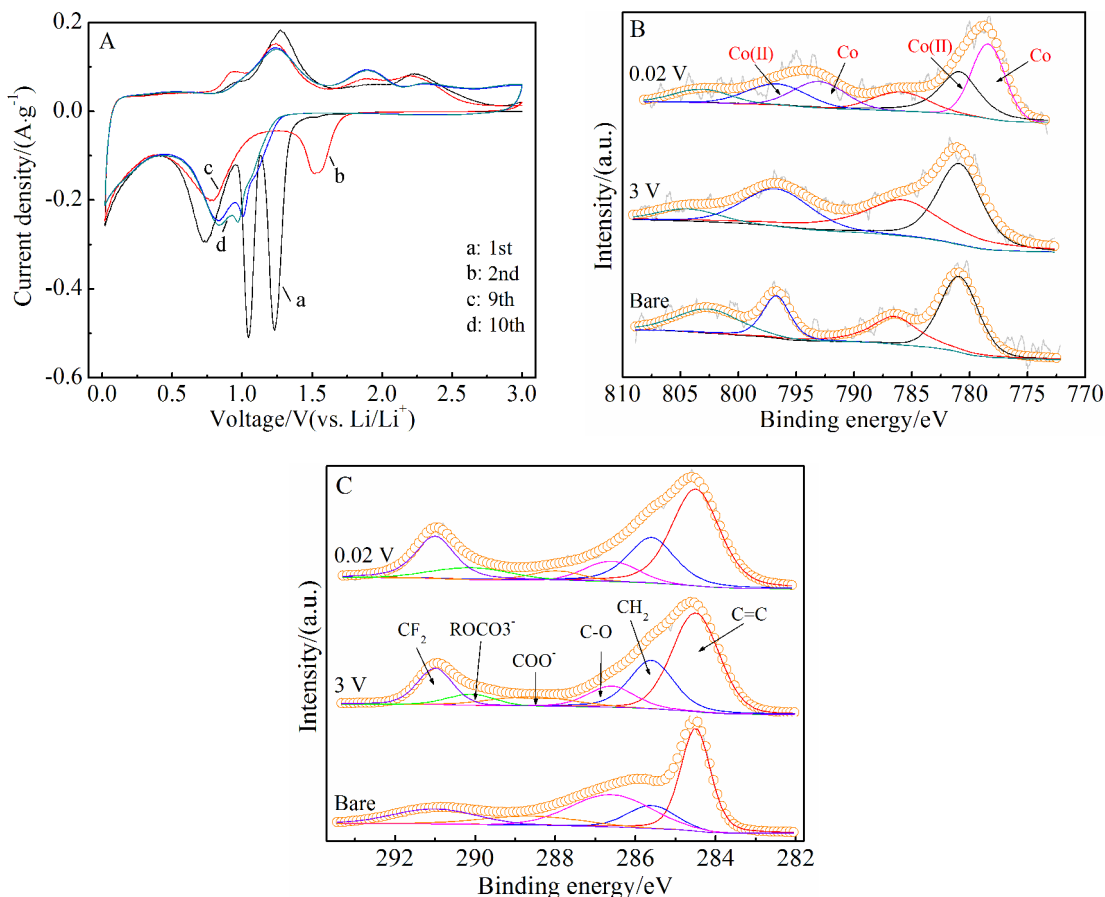


图 5 (A) CoFA@rGO 在 $0.05\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下的循环伏安曲线; CoFA@rGO 在充放电前后的(B)高分辨 Co2p 谱和(C)高分辨 C1s 谱

Fig. 5 (A) Cyclic voltammograms (CVs) of CoFA@rGO at a scan rate of $0.05\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (B) Co2p XPS spectra and (C) C1s XPS spectra of CoFA@rGO before and after battery testing

环稳定后处在 0.8 V 和 1.2 V 的一对氧化还原峰对应着甲酸根的氧化还原反应。

由以上结果可知, CoFA@rGO 在充放电过程中, 钴和甲酸根均参与了可逆的电化学反应。CoFA@rGO 高达 $926\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量由 Co^{2+} 和甲酸根的可逆反应共同贡献, 循环伏安曲线中的两对氧化还原峰分别对应着这两个反应。

以 $0.05\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速测试 CoFA 的 CV 曲线如图 6(A) 所示, 在首周循环中, 分别在 1.2 V、1.0 V 和 0.7 V 出现明显的还原峰, 可归因于 CoFA 的还原和 SEI 膜的形成, 在 1.3 V 处较小的还原峰是由于材料表面反应活性较高的位点优先还原引起的。氧化过程在 1.3 V 和 1.9 V ~ 2.2 V 处出现明显的氧化峰, 对应于 CoFA 的氧化反应。第二周循环在 0.6 V 和 1.3 V 及 1.3 V 和 1.9 V ~ 2.2 V 处出现两对氧化还原峰, 其中 1.9 V ~ 2.2 V 处出现的是一

个宽泛的氧化电流包峰。0.6 V 和 1.3 V 的一对氧化还原峰在随后的循环过程中峰电流不断减小直至最后消失, 表明与之对应的反应可逆性差, 这是 CoFA 恒电流充放电初期容量快速衰减的主要原因之一; 处在 1.3 V 的还原峰在随后的循环过程中, 不断向低电位移动, 且峰宽不断增大, 最后在循环稳定的第 10 周只有一个 0.6 V 附近的宽峰; 在 1.9 V ~ 2.2 V 处出现宽泛的氧化电流包峰在随后的循环过程中峰宽不断增加, 循环稳定后的第 10 周, 宽峰位于 1.0 V ~ 2.4 V 的范围内。循环稳定后位于 0.6 V 和 1.0 V ~ 2.4 V 的氧化还原峰对应于 Co^{2+} 的氧化还原反应, 与 CoFA@rGO 第 10 周的 CV 曲线相比, 可以发现后者多出了 0.8 V 和 1.2 V 这对峰, 此即 CoFA@rGO 的比容量高于 CoFA 的主要原因。

采用 XPS 技术测试充放电前及充放电稳定后

电压最终分别截止在 3 V 和 0.02 V 的 CoFA 极片的 Co2p 和 C1s 高分辨 XPS 能谱(图 6(B)和(C)). 图 6(B)显示, 充放电前和充放电循环稳定后最终截止在 3 V 的极片的 Co2p 能谱中均出现代表 Co^{2+} 的 $\text{Co}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}2p_{1/2}$ 峰和它们的卫星峰. 而充放电后电压最终截止在 0.02 V 的能谱图也出现 Co 单质峰, 表明 Co^{2+} 参与电化学反应, 这与循环稳定后的 CV 曲线结果相一致. 对 C1s 高分辨 XPS 能谱分峰的结果如图 6(C)所示, 分峰方式与 CoFA@rGO 的相同. CoFA 在充放电前不存在 SEI 膜, 因此 290.1 eV 处没有峰. CoFA 充放电循环稳定后电压最终截止在 0.02 V 和 3 V 的能谱图显示, 对应于甲酸根上碳原子的结合能始终位于 288.6 eV, 没有明显的位移, 表明甲酸根在 CoFA 充放电过程中没有发生变化, 即甲酸根不参与电化学反应.

由以上结果可知, CoFA 中的钴在充放电过程中发生氧化还原反应 $\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}$. 按照这一转

化反应机制, CoFA 的理论容量约为 $360 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实验值 $402 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 接近 (超额的容量与导电剂 super P 的容量贡献有关), CoFA 循环稳定后的 CV 曲线上的一对氧化还原峰即对应着钴的转化反应. 对比 CoFA@rGO 的测试结果可以发现, rGO 的引入活化了甲酸根的电化学反应.

3 结 论

通过溶液扩散法将 CoFA 原位负载在 rGO 上合成出的 CoFA@rGO 复合材料作为锂离子电池负极材料, 具有高的可逆比容量, 且表现出很好的循环稳定性和倍率性能. 机理研究表明, CoFA@rGO 的 Co^{2+} 和甲酸根均能发挥储能的作用, rGO 的引入提高了材料的倍率性能的同时, 还活化了甲酸根的电化学反应.

参考文献(References):

[1] Armand M, Tarascon JM. Building better batteries[J]. Na-

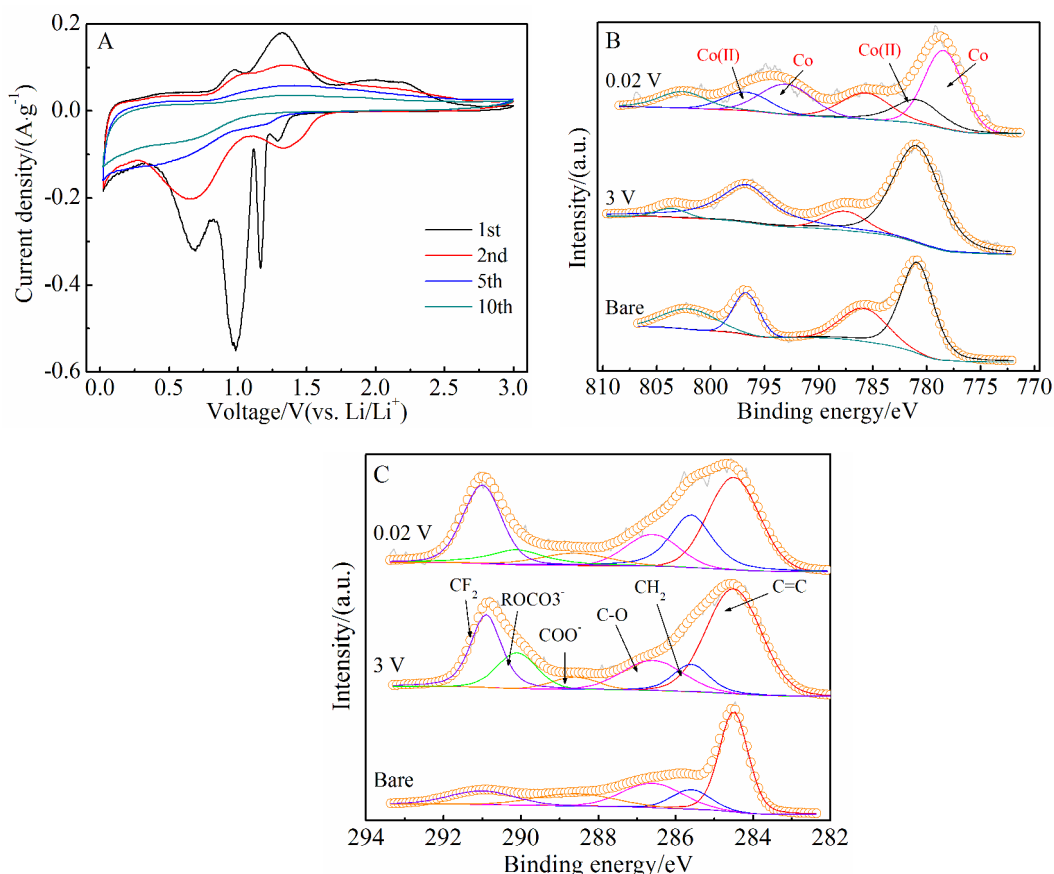


图 6 (A) CoFA 在 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下的循环伏安曲线; CoFA 在充放电前后的 (B) 高分辨 Co2p 谱和 (C) 高分辨 C1s 谱
Fig. 6 (A) Cyclic voltammograms (CVs) of CoFA at a scan rate of $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) Co2p XPS spectra and (C) C1s XPS spectra of CoFA before and after battery testing

- ture, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] Chu D B (褚道葆), Li J (李建), Yuan X M (袁希梅), et al. Tin-based alloy anode materials for lithium ion batteries [J]. Progress in Chemistry(化学进展), 2012, 27(8): 1466-1476.
- [3] Huang X L, Wang R Z, Xu D, et al. Homogeneous CoO on graphene for binder-free and ultralong-life lithium ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(35): 4345-4353.
- [4] Armand M, Grugeon S, Vezin H, et al. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(2): 120-125.
- [5] Wang S, Wang L, Zhang K, et al. Organic $\text{Li}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ nano-sheets for lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2013, 13(9): 4404-4409.
- [6] Long J R, Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1213-1214.
- [7] Ke F S, Wu Y S, Deng H. Metal-organic frameworks for lithium ion batteries and supercapacitors[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 223(S1): 109-121.
- [8] Liu Y, Wang Z U, Zhou H C. Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2012, 2(4): 239-259.
- [9] Wang Z, Chen G, Ding K. Self-supported catalysts[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2): 322-359.
- [10] Vallet-Regi M, Balas F, Arcos D. Mesoporous materials for drug delivery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(40): 7548-7558.
- [11] Motokawa N, Matsunaga S, Takaishi S, et al. Reversible magnetism between an antiferromagnet and a ferromagnet related to solvation/desolvation in a robust layered $[\text{Ru}_2]_2\text{TCNQ}$ charge-transfer system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(34): 11943-11951.
- [12] Liu K, You H P, Zheng Y H, et al. Facile and rapid fabrication of metal-organic framework nanobelts and color-tunable photoluminescence properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(16): 3272-3279.
- [13] Li X, Cheng F, Zhang S, et al. Shape-controlled synthesis and lithium-storage study of metal-organic frameworks $\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 542-547.
- [14] Gou L, Hao L M, Shi Y X, et al. One-pot synthesis of a metal-organic framework as an anode for Li-ion batteries with improved capacity and cycling stability[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 210(1): 121-124.
- [15] Su F Y, You C, He Y B, et al. Flexible and planar graphene conductive additives for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(43): 9644-9650.
- [16] Wang Z, Zhang B, Kurmoo M, et al. Synthesis and characterization of a porous magnetic diamond framework, $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$, and its N_2 sorption characteristic[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(5): 1230-1237.
- [17] Guo J C, Liu Q, Wang C S, et al. Interdispersed amorphous mnox-carbon nanocomposites with superior electrochemical performance as lithium-storage material [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(4): 803-811.
- [18] Wang L P, Mou C X, Sun Y, et al. Structure-property of metal organic frameworks calcium terephthalates anodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 173: 235-241.
- [19] Khassin A A, Yurieva T M, Kaichev V V, et al. Metal-support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated catalysts: XPS and CO adsorption studies[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 175(1/2): 189-204.
- [20] Kocijan A, Milošev I, Pihlar B. Cobalt-based alloys for orthopaedic applications studied by electrochemical and XPS analysis[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004, 15(6): 643-650.
- [21] Fu L, Liu Z M, Liu Y Q, et al. Beaded cobalt oxide nanoparticles along carbon nanotubes: Towards more highly integrated electronic devices[J]. Advanced Materials, 2005, 17(2): 217-221.
- [22] Coulter K E, Sault A G. Effects of activation on the surface properties of silica-supported cobalt catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1995, 154(1): 56-64.
- [23] Yang Z, Xu X, Liang X, et al. MIL-53 (Fe)-graphene nanocomposites: Efficient visible-light photocatalysts for the selective oxidation of alcohols[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 198: 112-123.
- [24] Sivaprakash S, Majumder S B. Spectroscopic analyses of $0.5\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.05}]\text{O}_2\text{-}0.5\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ composite cathodes for lithium rechargeable batteries[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(15/16): 730-739.
- [25] Leroy S, Martinez H, Dedryvère R, et al. Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: An XPS study[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4895-4905.

$\text{Co}_3(\text{HCOO})_6@\text{rGO}$ as a Promising Anode for Lithium Ion Batteries

JIANG Heng, FAN Jing-min, ZHENG Ming-sen*, DONG Quan-feng*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, iChem (Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials), Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Metal-organic framework (MOF) is a kind of novel electrode materials for lithium ion batteries. Here, a composite material $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6@\text{rGO}$ was synthesized for the first time by *in situ* loading of $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ on rGO (reduced oxide graphene) through a solution chemistry method. As an anode material for lithium ion batteries, it exhibited an excellent cycle stability as well as a large reversible capacity of $926 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles within the voltage range of 0.02 ~ 3.0 V vs. Li/Li⁺ with a good rate capability. The results of cyclic voltammetry and XPS measurements revealed that both Co^{2+} and formate ions in $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6@\text{rGO}$ underwent reversible electrochemical reactions during the charge and discharge processes. Compared with $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ synthesized through the same method, it was found that rGO could activate the electrochemical reaction of formate ion, which improved the $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ rate performance. A new route was demonstrated through this work to enhance the specific capacity and rate capability of MOFs by introducing rGO.

Key words: $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6@\text{rGO}$; $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$; formate ion; anode; lithium ion batteries