

# Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/石墨烯复合材料的制备与电化学性能研究

吴超<sup>1,2</sup>, 郑明森<sup>2</sup>, 闫慧青<sup>1</sup>, 黄建<sup>1</sup>, 刘若琦<sup>1</sup>, 庄全超<sup>3</sup>

(1. 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司, 广东 深圳 518106; 2. 厦门大学 化工学院, 福建 厦门 361005; 3. 中国矿业大学 材料学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 采用水热反应和高温固相反应方法合成了 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/石墨烯复合材料。运用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、光电子能谱仪(XPS)和透射电镜(TEM)对复合材料进行了物理表征。结果表明, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/石墨烯复合材料中纳米颗粒均匀分布在石墨烯中, 且纳米颗粒具有核壳结构, 提出了核壳结构的形成机理。充放电测试结果显示, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 复合材料在 100 mA/g 下经过 90 次循环后, 可逆容量仍有 959.3 mA·h/g, 库伦效率保持在 86.4%。此外, 在 5 000 mA/g 电流充放电条件下, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 复合材料循环 280 次后, 可逆容量维持在 515 mA·h/g, 表现出较好的大电流充放电循环寿命。

**关键词:** 锂离子电池; 石墨烯; 复合材料; 电化学性能

中图分类号: O635.1; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-3741(2019)02-35-06

DOI: 10.14078/j.cnki.1001-3741.2019.02.008

## Synthesis and characterization of Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites as anode materials for lithium ion batteries

Wu Chao<sup>1,2</sup>, Zheng Ming-sen<sup>2</sup>, Yan Hui-qing<sup>1</sup>, Huang Jian<sup>1</sup>, Liu Ruo-qi<sup>1</sup>, Zhuang Quan-chao<sup>3</sup>

(1. BTR New Energy Materials Inc., Guangdong Shenzhen 518106, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China; 3. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** The Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites have been firstly synthesized by using a hydrothermal reaction followed by an in situ thermal reduction. The Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites are characterized by SEM, XRD, XPS and TEM, which display that the nanoparticles with core-shell structure disperse homogeneously in graphene, and the formation mechanism of the core-shell structure is proposed. The charge and discharge test shows that the Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites display a reversible charge capacity of 959.3 mA·h/g up to 90 cycles at a current density of 100 mA/g, which is 86.4% retention of the first charge capacity. In addition, at a current density of 5 000 mA/g, the Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites reach 515 mA·h/g after 280 cycles, exhibiting an excellent long-life cycling performance.

**Key words:** Lithium ion battery; graphene; composite; electrochemistry property

纳米合成材料技术的不断发展是新材料的制备和应用的重要基石, 其中设计和制备核壳结构纳米材料一直是研究的热点。这类材料有如下特点: 具有 2 层(包括 2 层)以上的结构; 不同层可以实现某些功能互补; 呈现出不同于单组分的一些新型功能。核壳纳米结构材料具有独特的物理和化学性能, 使其在许多领域具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>。

把核壳结构材料的设计理念运用到锂离子电池材料中, 制备具有核壳结构的锂离子电池材料, 已成为改善电池材料性能的重要方法之一。Zhang 等<sup>[6]</sup>通过自组装法合成了具有蛋黄结构的 Cu@MoO<sub>2</sub>@C

纳米复合材料, Cu@MoO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀分布在炭空心球中, 空心球直径在 400 nm 左右, 壁厚大约在 26 nm。在 100 mA/g 充放电条件下, Cu@MoO<sub>2</sub>@C 电极的首次可逆容量为 724 mA·h/g。在 20 A/g 大电流条件下, Cu@MoO<sub>2</sub>@C 电极循环较为稳定, 且寿命超过 1 000 次以上。研究者认为: 炭空心球内部空隙可以缓解 MoO<sub>2</sub> 材料嵌脱锂时的体积膨胀, 进而使得 Cu@MoO<sub>2</sub>@C 纳米复合材料有较好的电化学性能。Xu 等<sup>[7]</sup>采用电沉积法制备了 Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 三维纳米材料, 在 500 mA/g 充放电条件下, Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极循环 300 次后, 容量维持在 700 mA·h/g。此外, 在不同充放电电流下, Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极也有较好的倍率性能。Wang 等<sup>[8]</sup>合成了 CoMoO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒, 在 200 mA/g 下循环 100 次后容量保持在 1 236 mA·h/g。他们认

**作者简介:** 吴超(1985-), 男, 工程师, 从事负极材料研究, E-mail: wuchao@btrchina.com。

**收稿日期:** 2019-03-04

为  $\text{CoMoO}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之间的协调作用使得  $\text{CoMoO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒有优异的电化学性能。Yin 等<sup>[9]</sup>制备出  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  纳米颗粒, 电化学性能测试表明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  纳米颗粒比  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米颗粒有更高的放电容量和更好的循环稳定性能。

本文采用水热及随后的热还原法分别制备了  $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  核壳结构与石墨烯(GNS)纳米复合材料。利用 SEM、XRD、XPS 和 TEM 对复合材料的形貌、结构组成进行表征, 表明复合材料中的纳米颗粒具有核壳结构, 进而提出核壳形成机理。将所合成的纳米复合材料制备成电极, 进行充放电测试, 发现复合材料具有较优异的电化学性能。

## 1 实验

石墨烯(GNS):通过 Hummers 法制备。

$\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$  材料的制备:把一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加到去离子水中, 搅拌至溶解。把 GNS 加入到上述溶液中同时进行搅拌, 接着用  $\text{NaOH}$  调节 pH 值。室温搅拌 2 h 后, 将混合液转移至 100 mL 的反应釜中。把高压反应釜放置在鼓风干燥箱中 140 °C 保温 12 h, 室温自然冷却。通过离心得到产物, 用去离子水和乙醇洗涤 3 次, 然后把产物烘干。最后将产物在氩氢混合气氛中 500 °C 保温 12 h。

样品的 XRD 测试采用日本理学(Rigaku)公司生产的 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪, 测试条件为  $\text{Cu}$  靶,  $\text{K}\alpha$  射线, 石墨单色器, 管电压 35 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率为 3 (°)/min, 采样间隔为 0.02°。其微观形貌用日本 Hitachi 公司生产的 S-3000N 型 SEM 和日本电子光学公司生产的 JEM 2000EX 型 TEM 进行观察。X 射线光电子能谱(XPS)测试使用的仪器为美国 Thermo Scientific 公司生产的 ESCALAB 250XI 数字化多功能光电子能谱仪。热重分析(TGA, Netzsch STA 409)测试温度范围 0~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

充放电实验在扣式电池中完成, 金属锂片作为对电极, 负极均按 85%(质量分数, 下同)的活性材料和 15%的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)黏合剂(Kynar HSV900, Elf-atochem, USA, 下同)组成; 电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ -EC/DMC(体积比 1:1, 下同; 张家港国泰华荣化工新材料公司)。充放电测试在新威电池检测系统(深圳新威电子仪器公司)上完成, 充放电电压范围 0.005~3 V, 充放电倍率为 0.1 C (电流密度 100 mA/g)。

EIS 测试在 CHI660D 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上完成, 测试频率范围为  $10^5$ ~ $10^{-2}$  Hz, 交流信号振幅为 5 mV。三电极体系装好后搁置

2 h 再进行测试, 以保证电解液对电极材料均匀湿润。实验中获得的阻抗数据用 Zview 软件进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 是 GNS 和复合材料的 SEM。从图 1 (a)看

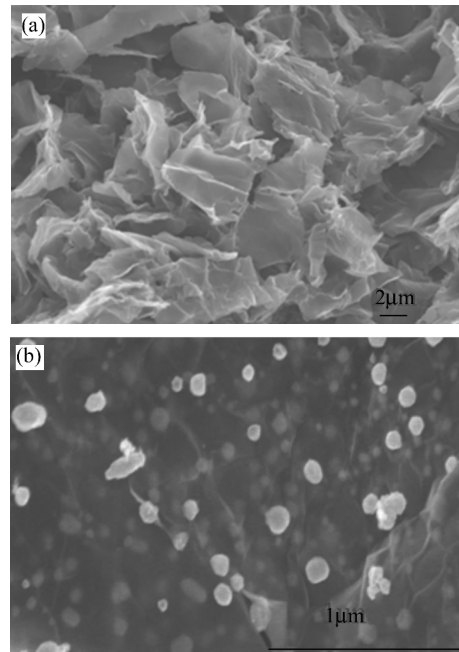


图 1 GNS(a)和复合材料(b)的扫描电镜图

Fig.1 SEM image of the graphene (a) and the composites(b)

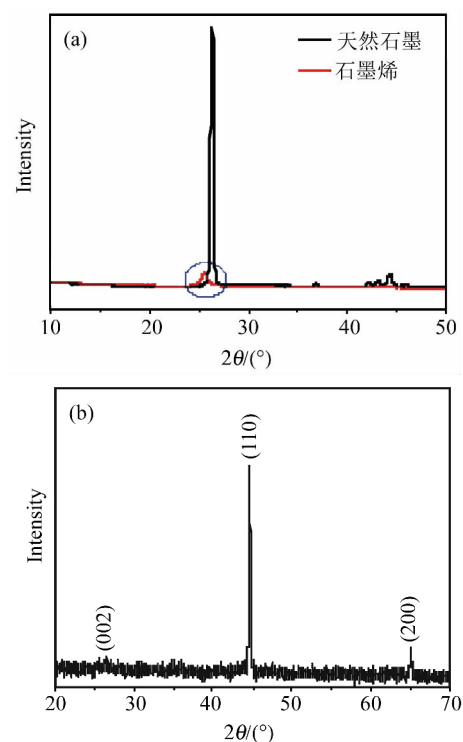


图 2 GNS 与天然石墨(a)及复合材料(b)的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of natural graphite and graphene (a), XRD pattern of the composites(b)

出,所制备的 GNS 具有典型的二维形貌<sup>[10-11]</sup>,这种褶皱起伏的结构是 GNS 固有的特性,使其晶体结构更加稳定。由图 1(b)可以看出,纳米颗粒直径在 50~100 nm,均匀地分布在石墨烯中,有效地防止 GNS 团聚堆积的情况发生。

## 2.2 XRD 分析

图 2(a)为 GNS 和天然石墨的 XRD 图谱,图 2(b)为复合材料的 XRD 图谱。从图 2(a)看出,天然石墨和 GNS 在  $2\theta$  为  $26^\circ$  左右出现了(002)衍射峰,这与石墨材料的特征衍射峰相吻合。相对天然石墨衍射峰强度而言,GNS 的衍射峰的强度较低,表明原料天然石墨在制备 GNS 过程中未被彻底氧化,但是原料晶体和结构在制备过程中在一定程度上得到改变。虽然有些石墨晶型遭受一定程度上的改变,但层之间的范德华作用力还是较强,因此 GNS 仍有一定的衍射强度。同时,GNS 衍射峰  $2\theta$  向低角度偏移。综上所述,与天然石墨相比,所合成的 GNS 结晶度不高、长程无序,且层间距较大。从图 2(b)可以看出,复合材料中出现了铁的特征衍射峰(110)和(200),表明复合材料中的纳米颗粒主要为金属 Fe。此外,在低衍射角处出现了较为宽泛的低强度衍射峰(002),这与石墨烯相关<sup>[12]</sup>,表明复合材料中的 GNS 没有发生团聚现象,与所合成的 GNS 的 XRD 衍射峰相对应。

## 2.3 XPS 测试

利用 XPS 进一步研究复合材料表面化学元素和化合价态,图 3 为复合材料的 XPS 图谱及 Fe2p 的 XPS 图谱。如图 3(a)所示,复合材料只存在 C、O 和 Fe 3 种元素,这与复合材料 XRD 测试结果相吻合,且不存在其他杂质元素。图 3(b)是复合材料的 Fe2p 的 XPS 图谱,其中 Fe2p<sub>3/2</sub> 和 Fe2p<sub>1/2</sub> 的结合能峰值分别大约在 710.9 eV 和 724.8 eV,并且在 2 个结合能峰值之间出现了一个“卫星”峰值,这与文献报道的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料中 Fe2p 的 XPS 图谱相一致<sup>[13]</sup>。此外,图 3(b)中没有出现与金属 Fe 相关联的衍射峰,表明复合材料中的纳米颗粒表面不存在金属 Fe。结合 XPS 图谱和 XRD 分析,复合材料中的纳米颗粒具有核壳结构,即 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆金属 Fe(Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

## 2.4 TEM 测试

为了验证复合材料中的纳米颗粒是否具有核壳结构,采用 TEM 对所制备的复合材料进行测试。如图 4(a)所示,复合材料中的纳米颗粒表面具有分层结构。高倍透射图谱(图 4(b))进一步表明纳米颗粒具有分层的核壳结构。具有核壳结构的纳米颗粒中,核的晶面间距为 0.202 nm,与金属 Fe(110)面的间距相一致<sup>[14]</sup>;壳的厚度为几个纳米,对应于无定形的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

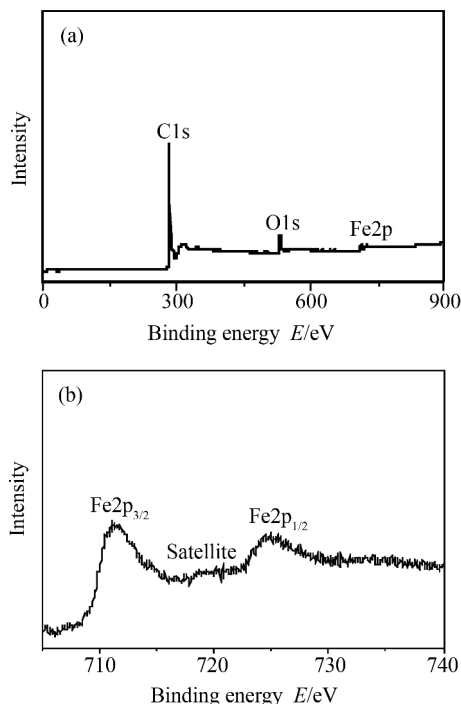


图 3 复合材料的 XPS 图谱(a)及 Fe2p 的 XPS 图谱(b)  
Fig.3 XPS spectra of the composites(a), the Fe 2p high-resolution XPS spectra of the composites(b)

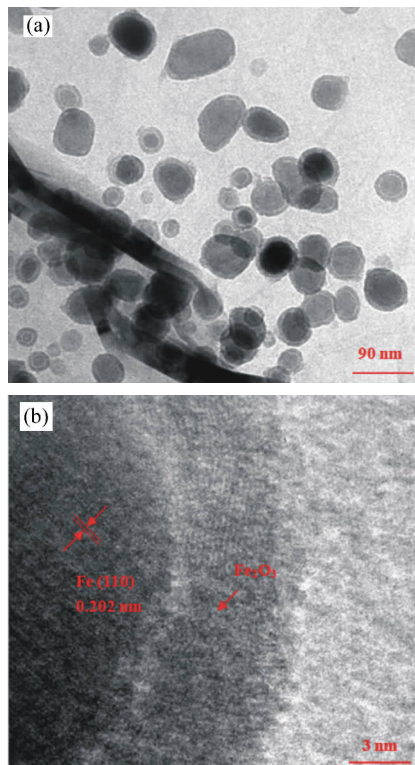
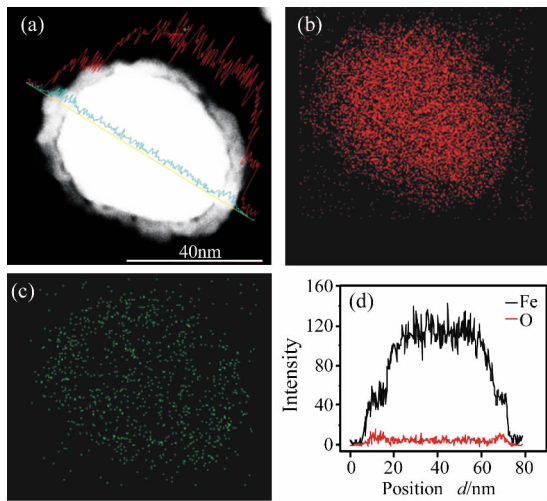


图 4 复合材料的 TEM 图谱(a)及 HRTEM 图谱(b)  
Fig.4 TEM (a) and HRTEM(b) images of the composites

综合上述分析,所制备的复合材料中纳米颗粒具有核壳结构,即得到 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 复合材料。

## 2.5 EDS 测试

为了更直观地体现出复合材料中纳米颗粒具



(a) 零损失图谱; (b) Fe-K 图谱; (c) O-K 图谱;  
(d) 单个 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒的线性 EDS

图 5 单个 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒的 EFTEM 元素图谱和 HRTEM 图谱

Fig.5 EFTEM elemental mapping and HRTEM images of a single Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle

有核壳结构,对单个纳米颗粒进行 EDS 检测。从图 5(a)~5(c)得出,Fe 和 O 元素均匀分布在纳米颗粒中。图 5(d)为纳米颗粒的线性 EDS 图谱,Fe 元素的分布强度在纳米颗粒表面较弱,在中间较强,这与核壳形貌相对应。另外,O 元素的分布强度相对较弱,但较为稳定,归结于纳米颗粒表面包覆几个纳米厚度的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。为此,提出了 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核壳的形成机理:水热反应后的产物,在随后氩氢混合气 500 °C 固相烧结下,纳米颗粒 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被氢气还原成金属 Fe 纳米颗粒,然后在空气环境中,金属 Fe 纳米颗粒表面自发被氧化成具有几个纳米厚度的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15-16]</sup>。

2.6 恒流充放电测试

图 6(a)为 GNS 电极充放电曲线,可以看出 GNS 首次放电/充电容量为 1 500/522.8 mA·h/g,首次库伦效率较低。推测是由于在首次放电过程中,电解液在 0.5 V 左右发生不可逆分解,在电极表面形成 SEI 膜,导致首次库伦效率较低<sup>[7]</sup>。与 GNS 首次放电平台不同,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极(图 6(b))的首次放电曲线在 0.85 V 左右出现一个平台,对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转化反应<sup>[18]</sup>。

图 7 为 GNS 和 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在 100 mA/g 下的循环性能曲线。GNS 电极首次可逆容量为 522.8 mA·h/g,经过 55 次循环后,可逆容量保持在 381.5 mA·h/g。相比而言,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极首次可逆容量为 1 109.8 mA·h/g,经过 90 次循环后,仍有 959.3 mA·h/g 的可逆容量。且 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极经过第 5 次循环后,库伦效率一直维持在 96% 以上。Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极较高的可逆容量,一方面归结

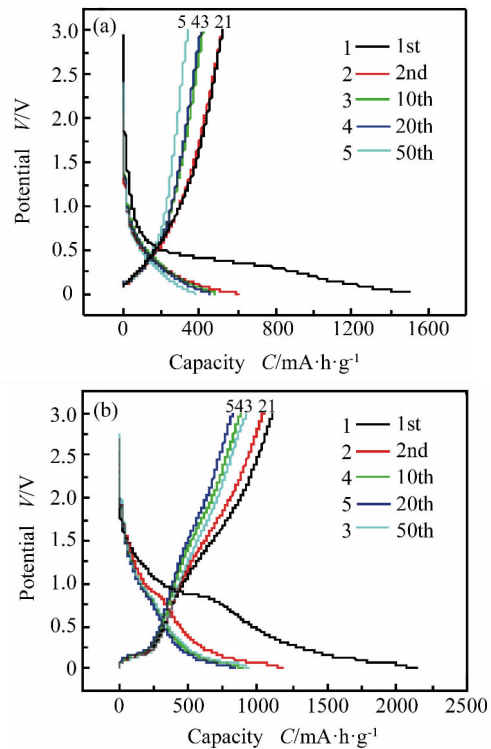


图 6 GNS 电极(a)与 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极(b)的充放电曲线  
Fig.6 Charge/discharge profiles of graphene (a) and Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene electrodes (b) at 100 mA/g

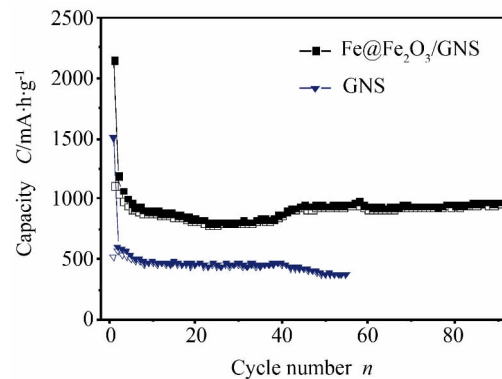


图 7 GNS 和 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极的循环性能曲线  
Fig.7 Cycling performance of graphene and Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene electrodes at 100 mA/g

于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与锂离子发生转化反应产生容量,另一方面是由于在低电位下界面电荷储锂机制,且当金属颗粒越小时,这种界面电荷储锂机制会得到加强<sup>[19-20]</sup>。此外,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在循环过程中,容量先缓慢衰减,之后又逐步增加,这与有关文献报道的过渡金属化合物相类似<sup>[21]</sup>,推测是活性材料在随后的充放电循环过程中逐步得到活化。

从图 8(a)看出,在 2 000 mA/g 电流密度下,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极的可逆容量在 420~550 mA·h/g,且呈现出波浪形。图 8(c)为 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极首先经过 1 000 mA/g 电流密度下的活化循环,然后在 5 000 mA/g 电流密度下的循环性能曲线。Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS

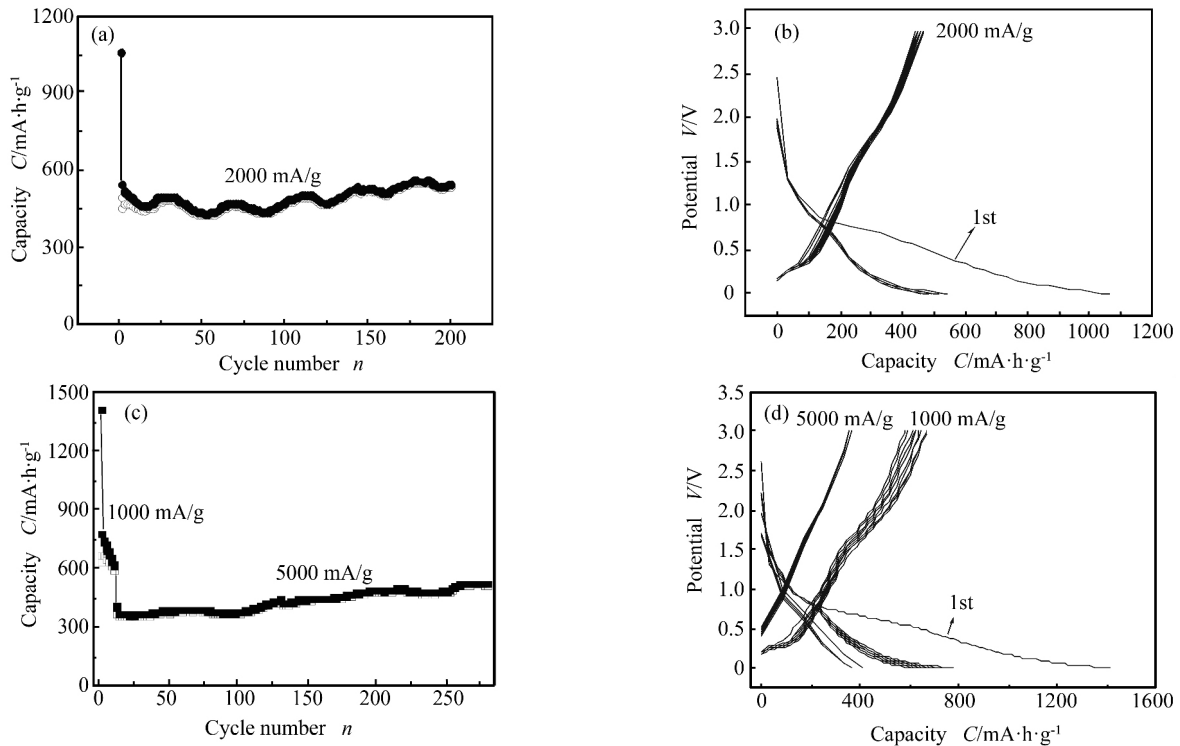


图 8 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在 2000,5000 mA/g 下的循环性能曲线(a,c)和充放电曲线(b,d)

Fig.8 Cycling performance (a,c) and charge/discharge profiles (b,d) of Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene electrode at 2000, 5000 mA/g, respectively

电极经过 280 次循环后,其可逆容量仍然有 515 mA·h/g。从图 8(b)和 8(d)可以得出,随着充放电电流密度增加,电极极化现象也随之增大。综上分析,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极有较高的可逆容量、倍率性能及在大电流充放电条件下仍具有较长的循环寿命。这得益于 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核-壳纳米颗粒和 GNS 之间的协同效应,虽然金属 Fe 核本身并不能存储锂离子,但是金属 Fe 便于电荷转移和 Li<sup>+</sup>扩散通过 SEI 膜,在一定程度上减少活性材料极化的现象,进而使得

Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 复合材料有较优异的电化学性能。

为进一步了解 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在循环前后的表面形貌,对 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在循环前和在 2 000 mA/g 下循环 200 次之后表面进行 SEM 测试,见图 9。从图 9(a)~9(b)看出,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在循环前表面相对比较疏松,不存在 SEI 膜。Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极经过循环后,表面上沉积的 SEI 具有紧凑和连续性,从而缓解电解液在循环过程中的进一步分解。

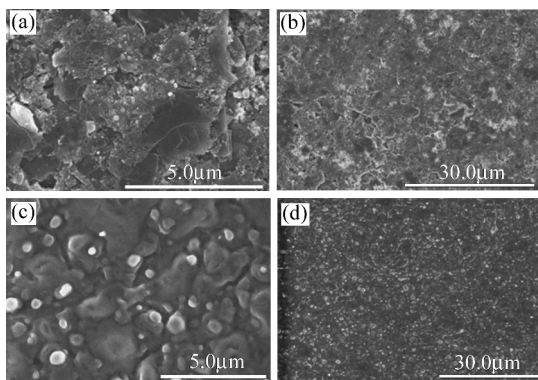


图 9 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在循环前的 SEM (a,b) 和 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 电极在 2 000 mA/g 下 280 次循环后的 SEM(c,d)

Fig.9 SEM images of Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene electrode before galvanostatic charge/discharge cycling (a,b), SEM images of the Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene electrode at 2 000 mA/g after 280 cycles(c,d)

### 3 结论

物理测试表征显示,复合材料中的纳米颗粒具有核壳结构,且核壳纳米颗粒均匀地分布在二维 GNS 中,同时提出了 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核壳结构形成机制。

充放电测试表明,Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 复合材料有较高的可逆容量、倍率性能及在大电流充放电条件下仍具有较长的循环寿命。这得益于 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核-壳纳米颗粒和 GNS 之间的协同效应,虽然金属 Fe 核本身并不能存储锂离子,但是金属 Fe 便于电荷转移和 Li<sup>+</sup>扩散通过 SEI 膜,在一定程度上减少活性材料极化的现象,进而使得 Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GNS 复合材料有较优异的电化学性能。

#### 参考文献:

- [1] Zhu Y D, Huang Y, Wang M Y, et al. Novel carbon coated core-shell heterostructure NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiO grown on carbon

- cloth as flexible lithium-ion battery anodes [J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21690–21696.
- [2] Zhu X H, Jan S S, Zan Feng, et al. Hierarchically branched  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  nanofibers as high performance anodes for lithium-ion batteries [J]. *Mater Res Bull*, 2017, 96: 405–410.
- [3] Zhao B, Huang S Y, Wang T, et al. Hollow  $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  core-shell spheres encapsulated in three dimensional graphene foams for high performance supercapacitors and lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2015, 298: 83–86.
- [4] 李佳玮, 厉英, 孔亚州. 核壳结构三元锂离子电池正极材料研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30: 187–192.
- [5] Su L W, Zhou Z, Shen P W. Core-shell  $\text{Fe@Fe}_3\text{C}/\text{C}$  nanocomposites as anode materials for Li ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 180–188.
- [6] Zhang L F, He W J, Ling M, et al.  $\text{Cu@MoO}_2/\text{C}$  nanocomposite with stable yolk-shell structure for high performance lithium-ion batteries [J]. *J Alloys Compd*, 2018, 7: 301–307.
- [7] Xu X, Shen K, Wen M, et al. Facile synthesis of three-dimensional  $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanowires as binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 450: 356–360.
- [8] Wang Y X, Wu Y, Xing L L, et al.  $\text{CoMoO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  core-shell nanorods with high lithium-storage performance as the anode of lithium-ion battery [J]. *J Alloys Compd*, 2016, 689: 655–660.
- [9] Yin S M, Ye L W, Yuan Y F, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  core-shell nanocube composite as improved performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Mater Lett*, 2018, 225: 149–154.
- [10] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2009, 48 (42): 7752–7778.
- [11] Yoo E J, Kim J, Hosono E. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries [J]. *Nano Lett*, 2008, 8 (8): 2277–2282.
- [12] Blomgren G E. Electrolytes for advanced batteries [J]. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 112–118.
- [13] Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model [J]. *J Electrochem Soc*, 1979, 126 (12): 2047–2051.
- [14] Badway F, Mansour A N, Pereira N, et al. Structure and electrochemistry of copper fluoride nanocomposites utilizing mixed conducting matrices [J]. *Chem Mater*, 2007, 19 (17): 4129–4141.
- [15] Zielinski J, Zglinicka I, Znak L, et al. Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with hydrogen [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 381: 191–196.
- [16] Zhang X, Alloul O, He Q L, et al. Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets [J]. *Polymer*, 2013, 54: 3594–3604.
- [17] Grugeon S, Laruelle S, Dupont L, et al. An update on the reactivity of nanoparticles Co-based compounds towards Li [J]. *Solid State Sci*, 2003, 5: 895–904.
- [18] 钟军华, 王兴庆, 马均耀, 等. 纳米氧化铁粉制取微细铁粉的研究[J]. *粉末冶金工业*, 2006, 16(2): 19–22.
- [19] Zhukovskii Y F, Kotomin E A, Balaya P, et al. Enhanced interfacial lithium storage in nano composites of transition metals with LiF and  $\text{Li}_2\text{O}$ : Comparison of DFT calculations and experimental studies [J]. *Solid State Sci*, 2008, 10: 491–454.
- [20] Jamnik J, Maier J. Nanocrystallinity effects in lithium battery materials aspects of nano-ionics [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 5215–5219.
- [21] Hochella M F, Lower S K, Maurice P A, et al. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems [J]. *Science*, 2008, 319: 1631–1634.

## 特殊设计石墨烯构造有助低价制氢

日本金泽大学、东北大学、大阪大学和筑波大学组成的联合研究小组,从数学角度设计了由单层碳原子构成的石墨烯边缘构造,并通过在石墨烯的边缘结构中化学掺杂氮(N)和磷(P),有目的地形成了几何变形。

在此基础上,计算发现,拥有化学掺杂边缘结构的石墨烯具有很高的氢生成能力,能大幅增强氢生成反应,获得的结果与使用高价贵金属铂接近,从而首次证实,非金属元素的化学掺杂与特殊设计的石墨烯边缘结构,有助于提高电极的反应性能。

[摘自《科技日报》]