

Co₂SnO₄/Graphene 复合材料的制备与电化学性能研究*

陈畅 汝强[†] 胡社军 安柏楠 宋雄

(广东省量子调控工程与材料重点实验室, 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

(电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广州 510006)

(2014年5月7日收到; 2014年6月3日收到修改稿)

实验首先采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨, 然后以氧化石墨烯为前驱体, 通过水热法将锡酸钴纳米颗粒均匀镶嵌在石墨烯薄膜基片上, 最终获得 Co₂SnO₄/Graphene 镶嵌复合材料. 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对材料的结构和形貌进行表征, 通过恒电流充放电 (CC)、循环伏安法 (CV) 与交流阻抗法 (EIS) 测试了材料的电化学性能. 实验结果表明, 石墨烯良好的分散性及较高的电子导电率, 可以提高锡酸钴材料的电化学性能, 材料首次可逆容量达到 1415.2 mA·h/g, 50 次循环后仍能保持 469.7 mA·h/g 的放电比容量.

关键词: Co₂SnO₄, 石墨烯, 电化学性能, 锂离子电池

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Yz, 73.22.Pr, 68.65.Pq

DOI: 10.7498/aps.63.198201

1 引言

随着信息时代的快速发展以及多功能便携式电子设备日益增长的需求, 开发具有更高比容量密度的电池负极材料, 成为迫切需要解决的问题^[1]. 在多种绿色能源中, 锂离子电池具有质量轻、体积小、能量密度高以及绿色环保等优点, 在手机和电动汽车等领域得到日益广泛的应用^[2,3]. 目前, 商品化的锂离子电池较多采用的是碳负极材料, 但其理论比容量较低 (372 mA·h/g), 已经不能满足现代生活的发展需求, 研究新型的电池材料已经十分迫切.

目前科研工作者研究的储锂负极材料主要集中在硅基、锡基、合金以及多元金属氧化物材料上^[4-8]. 金属氧化物具有更高的理论比容量, 其中 Co₂SnO₄ 纳米材料的理论比容量达到 1088.8

mA·h/g, 是很有前景的锂离子电池负极材料之一. 但 Co₂SnO₄ 纳米材料由于多步反应生成了不可逆的 SnO₂ 及反应过程中较大的体积膨胀效应, 多次循环后其容量衰减较快^[9-13]. 已有研究表明, 将 Co₂SnO₄ 颗粒与碳材料通过包覆、掺杂、镶嵌的方式制备复合结构体系, 可以有效改善材料循环稳定性, 进而可以提高其电化学性能^[14-16].

碳是一种最基本、最普遍的元素. 碳材料有多种同素异形体, 均表现出了独特的结构优异性, 其可应用于许多领域, 如微波吸收^[17,18]、氢能源贮存^[19]、超级电容器^[20]、锂电池电极材料^[21]. 在众多碳材料中, 石墨烯 (Graphene) 是一种新型碳纳米结构材料, 主要由 sp² 杂化的单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状结构, 单原子层结构具有优异的电化学性能与大的比表面积, 因而比石墨类碳材料具有更好的储锂性能^[22,23], 2004 年由 Geim 研究小组

* 国家自然科学基金 (批准号: 51101062, 51171065)、广州市科技计划项目 (批准号: 2011J4100075)、广东高校优秀青年创新人才培养项目 (批准号: LYM09052)、广东省自然科学基金重点项目 (批准号: S2012020010937, 10351063101000001) 和华南师范大学研究生科研创新基金 (批准号: 2013KYJJ039) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: rq7702@yeah.net

成功获得后引起人们广泛的关注^[24,25]. 最近的研究表明, 石墨烯具有优异的电学、热学、结构和力学性能, 这使石墨烯成为一种潜在的制作电子器件的材料^[26-28]. 石墨烯优异的导电性, 良好的机械性能, 较好的化学稳定性及热稳定性也决定了其作为电池电极材料的巨大潜力^[29]. 将石墨烯与现有锂电池负极材料如锡基、钴基、硅基合金, 氧化物等进行复合, 充分发挥石墨烯与被改性材料之间的协同效应, 有望开发出新型高容量、高循环稳定性的锂离子电池. Qin小组^[30]采用改进的Hummers法, 探讨采用氢卤酸和热还原的方法制备氧化石墨烯薄膜, 测试其具有较高的电导率, 其薄膜电阻为2400 Ω/sq , 薄膜的透明度为70%. Wang小组^[31]通过将制备的纳米硅材料与石墨烯的包覆, 进一步得到Si/Graphene复合材料, 电化学测试结果表明其电化学容量达2470 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以上, 在多次循环后容量保持在较高的水平. Li等^[32]一步溶解水热法制备了石墨烯-氧化锌纳米复合结构材料, 相比于纯氧化锌材料, 复合材料展现出了优异的电化学性能: 更高的比电容(115 F/g); 较好的电化学稳定性; 更高的能量密度. 表明石墨烯的包覆, 可以较好的改变材料的电化学循环稳定性能. 本文采用水热法制备了基于蓬松层状石墨烯的锡酸钴镶嵌复合材料, 并对其结构及其电化学性能进行了探讨. 制备的 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合材料具有良好的分散性和较高导电性, 与单一的锡酸钴相比, 更加有利于充放电过程中 Li^+ 的传输和嵌脱.

2 实验制备与表征方法

所用试剂: 天然鳞片石墨, 浓硫酸(科龙试剂, 95%—98%), 高锰酸钾(KMnO_4)(大茂试剂, 99%), 硝酸钠(NaNO_3)(科龙试剂, 99%), 盐酸(科龙试剂, 36%), 过氧化氢(H_2O_2)(科龙试剂, 30%), 氢氧化钠

(NaOH)(科龙试剂, 96%), 水合肼(科龙试剂, 80%), 六水合氯化钴($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(阿拉丁, 99%), 四水合氯化锡($\text{SnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)(阿拉丁, 99%).

实验采用分步合成工艺, 首先对天然石墨进行改性处理, 得到氧化石墨烯. 超声, 形成氧化石墨烯悬浮液, 然后采用水热法在处理过的薄膜状石墨烯薄膜上镶嵌 Co_2SnO_4 纳米颗粒, 形成 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合材料. 具体工艺如下.

2.1 制备氧化石墨

采用改进的Hummers法制备氧化石墨(GO). 首先, 取1 g天然鳞片石墨, 置于烧杯中, 加入23 mL质量分数为95%—98%的浓硫酸, 冰浴环境中, 搅拌1 h. 称取4 g KMnO_4 和2 g NaNO_3 , 缓慢加入到混合溶液中, 并控制溶液温度不超过10 $^\circ\text{C}$; 将溶液移至温水浴中继续搅拌并缓慢加入去离子水. 稀释混合液至100 mL, 最后加入适量 H_2O_2 , 继续反应15 min. 离心并用质量分数为10%的盐酸溶液洗涤, 然后用去离子水和无水乙醇交替洗涤两次, 收集沉淀, 真空60 $^\circ\text{C}$ 干燥24 h备用.

2.2 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的制备

首先取60 mg氧化石墨烯(GO)于60 ml去离子水, 超声分散2 h. 配置2 mol/L NaOH 溶液, 并向溶液中加入4 mmol水合肼溶液, 将混合溶液缓慢滴定到GO溶液中, 搅拌40 min. 然后加入0.38 g $\text{SnCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和0.28 g $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌1 h. 最后溶液转移至聚四氟乙烯罐, 密封完好并放置于马弗炉中, 240 $^\circ\text{C}$ 下保持24 h, 待罐体冷却至室温后, 集沉淀, 离心洗涤, 得到最终样品, 70 $^\circ\text{C}$ 真空干燥12 h. 采用同样的制备方法制备纯 Co_2SnO_4 材料作对比. 具体合成工艺如图1.

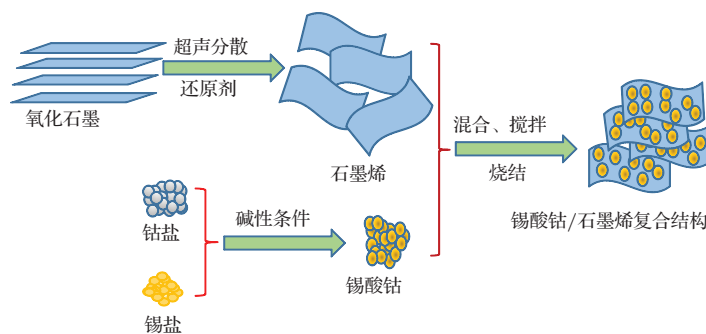


图1 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料合成工艺流程图

2.3 材料表征与电化学性能测试

将活性材料、黏结剂(LA132, 成都产, 15%)、导电炭黑(深圳产, 99%)按质量比80:10:10调配成浆料, 均匀涂覆在干净的10 μm 厚的铜箔(上海产, 95%—97%)表面, 厚度为120 μm , 在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6 h. 以金属锂片(无锡产, 99.9%)为对电极, Celgard 2400膜(美国)为隔膜, 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$ (体积比1:1:1, 张家港产, 电池纯)为电解液, 电池的装配在25 $^{\circ}\text{C}$ 下充满氩气的型号为MB-MO-SE1(德国MBRAUN)手套箱中进行.

用X'Pert PRO X射线衍射仪进行XRD测试, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$, 扫描速度为3 ($^{\circ}$)/min, 步长为0.03 $^{\circ}$, 管流为40 mA、管压为40 kV; 用Zeiss Ultra55场发射扫描电子显微镜进行SEM分析. 恒流充放电循环测试采用新威尔电池测试系统, 电位范围为0.01—3.00 V(vs Li/Li^+), 电流密度为100 mA/g. 循环伏安法和交流阻抗法测试采用CHI600D系列的电化学分析仪, 其中循环伏安法以3.00 V的高电位, 0.01 V的低电位, 0.2 mV/s的扫描速度进行测试.

3 实验结果与讨论

3.1 电极材料的表征及分析

由图2的XRD图谱可知, 鳞片石墨在 $2\theta = 26^{\circ}$ 附近出现一个尖锐的衍射峰, 对应于石墨的(002)晶面. 而在石墨烯样品中, 由于鳞片石墨被氧化还原, 原石墨的(002)衍射峰偏移至 24.7° , 与石墨的衍射峰位的位置相近. 由于实验中制得的石墨烯结构呈无规则性, 并且存在起伏褶皱, 故实际层间距大于理论值(0.34 nm)^[33]. 综合比较石墨与石墨烯的XRD衍射峰, 可得知石墨烯的衍射峰半宽度变大, 原有石墨峰出现偏移形成新的衍射峰, 且峰的强度减弱, 表明石墨在化学处理后, 石墨片层的尺寸缩小, 晶体的完整性结构被破坏, 无序度增加^[34].

由图3的XRD图谱分析可知, 实验合成的纯 Co_2SnO_4 样品与JCPDS (no.29-0514)标准卡片一致, 图中 15.4° , 29.3° , 34.5° , 35.9° , 40.9° , 55.4° , 60.7° 分别对应(111), (220), (311), (222), (400), (511)及(440)晶面. $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合材料的

XRD峰位与纯 Co_2SnO_4 峰位基本符合, 两种材料的结晶度较好, 均未见其他明显杂质峰, 复合材料的物相纯净. 由于实验中加入的氧化石墨相对较少(加入的氧化石墨与锡酸钴的理论质量比为6:35), 且石墨烯在水溶液中的低结晶化, 故复合样品中未见明显的石墨烯的衍射峰位^[35].

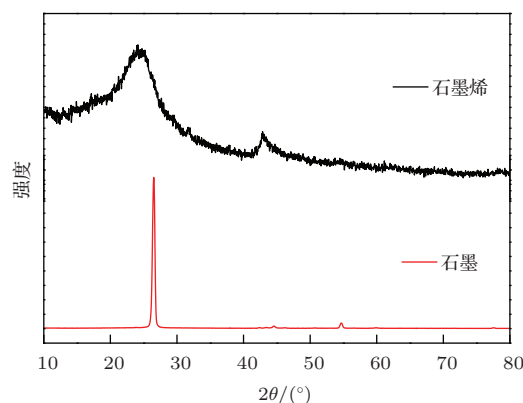


图2 石墨烯的XRD图

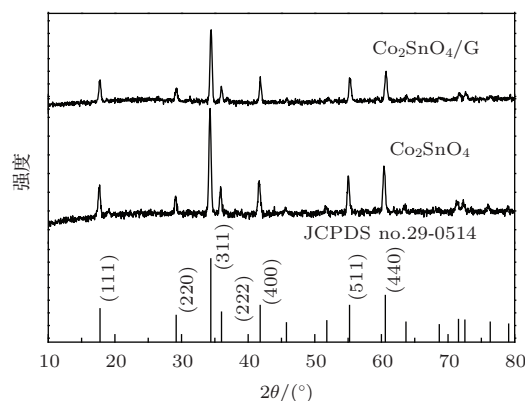


图3 Co_2SnO_4 , $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 样品XRD

图4(a), (b)分别为天然鳞片石墨和石墨的SEM形貌. 天然鳞片石墨呈现为10—30 μm 的片状, 片层尺寸较大; 制备的石墨烯呈现薄膜状无序结构, 相比于刻蚀前的石墨, 紧密堆叠结构得到缓解, 表明石墨烯为具有一定厚度的褶皱3D空间结构. 薄膜层状无序结构具有相对较大的比表面积, 使活性物质的附着位置增加, 在电化学循环过程中, 可以增大与锂离子的接触面积. 图4(c), (d)为纯 Co_2SnO_4 材料的SEM形貌, 材料由颗粒尺寸约80—100 nm的纳米颗粒组成, 且颗粒之间排列紧密, 呈团聚现象. 图4(e), (f)为 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合结构的SEM形貌, Co_2SnO_4 纳米颗粒与石墨烯薄膜相互镶嵌、缠绕形成三维空间立体结构, 使纯 Co_2SnO_4 纳米颗粒团聚的现象得到部分改善. 三维

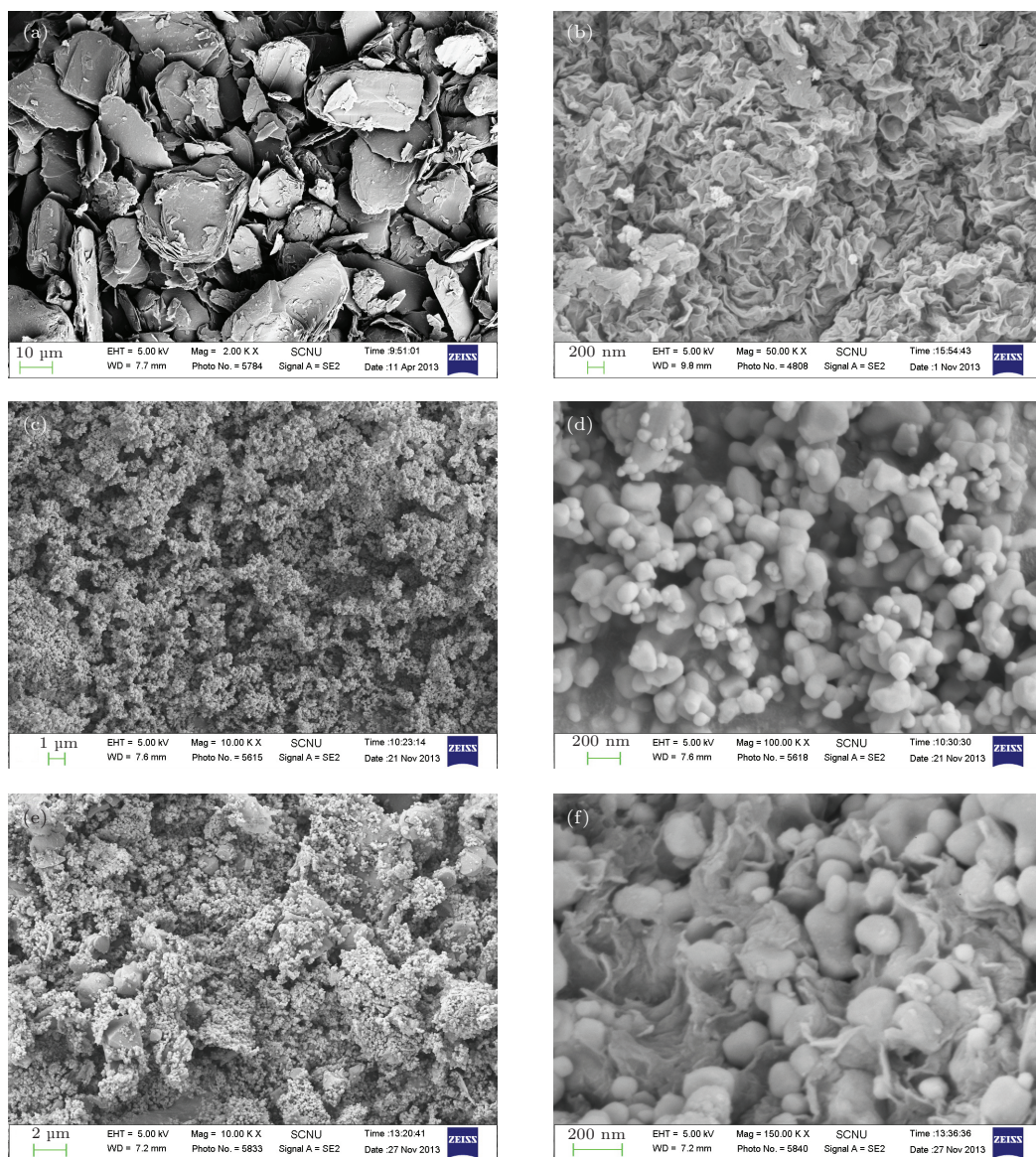


图4 SEM图 (a) 石墨; (b) 石墨烯; (c), (d) Co_2SnO_4 ; (e), (f) $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$

空间网络镶嵌结构使活性材料的分散性增加, 嵌锂距离减小, 利于 Li^+ 的传输, 而且此疏松结构也有助于缓解充放电过程中的体积膨胀效应, 改善复合材料的循环稳定性^[36,37].

3.2 电极材料的电化学性能分析

3.2.1 电极材料的充放电曲线分析

图5为 Co_2SnO_4 材料和 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合材料的充放电曲线, 其中充放电电流密度为 100 mA/g , 扫描电压范围为 $0.01\text{—}3.00\text{ V}$. 首次放电中, 两类材料的电位在 $2.10\text{—}1.00\text{ V}$ 之间下降快, 在 $1.00\text{—}0.80\text{ V}$ 之间趋于平缓, 这与电解液在材料表面生成不溶性的SEI膜有关^[38]. 材料的电位平台

位于 0.80 V 附近, 对应于锡盐的嵌锂过程. 材料的比容量集中在 $0.01\text{—}1.5\text{ V}$ 之间, Co_2SnO_4 材料首次放电比容量为 $1542.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 充电比容量为 $1174.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 不可逆容量损失为 $365.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次效率为 76.3% ; $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料首次放电比容量为 $1415.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 充电比容量为 $1113.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 不可逆容量损失为 $290.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次效率为 79.3% .

活性材料不可逆容量损失较大的主要原因是: 电解液在电极表面生成了较多的SEI膜, 消耗了锂离子并影响了其嵌入与脱出, 造成循环的首次效率较低; Co_2SnO_4 充放电过程中会产生较大的体积膨胀效应, 使部分活性物质中的锂离子无法脱出; 而 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合材料首次不可逆容量损失

大, 还与石墨烯较大的比表面积有关, 较大的比表面积造成较多的SEI膜生成, 从而降低了材料的首次效率, 且石墨烯中残余的羰基、环氧基、羧基、羟基等含氧官能团的不可逆消耗锂也影响了首次效率 [39,40].

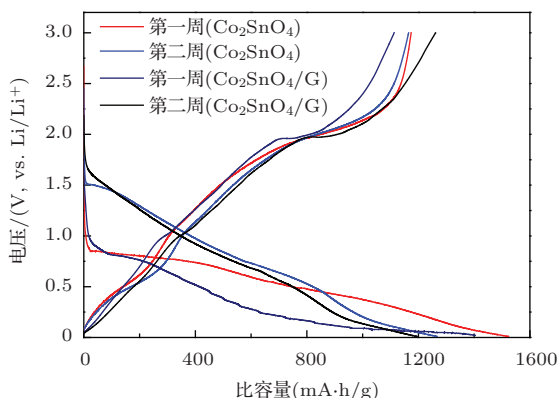
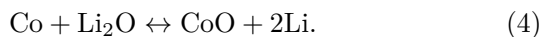
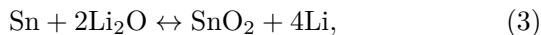
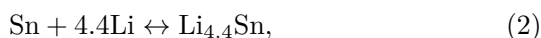


图5 (网刊彩色) 纯 Co₂SnO₄, Co₂SnO₄/G 复合材料充放电曲线

3.2.2 电极材料的循环性能分析

循环伏安性能测试的扫描速度为0.2 mV/s, 电压为0.01—3.00 V. 分析图6(a)可知, 首周纯净 Co₂SnO₄ 材料位于0.60 V附近的还原峰, 对应于锡酸钴的分解为Co与Sn [41](反应式(1))、无定型的Li₂O生成以及电极材料表面的SEI膜的生成 [37,41,42]. 0.25 V的还原峰对应于Li-Sn合金生成(反应式(2)) [43]. 三个氧化峰分别位于0.60 V, 1.30 V, 2.10 V, 分别对应于Li_{4.4}Sn合金的再分解过程 [42,44], 锡单质被氧化为锡的氧化物过程(反应式(3)) [45], 钴单质被氧化为钴的氧化物过程(反应式(4)) [46]. 研究表明其作用机理如下:



在第2, 3周循环中, 峰值强度减弱, 主要是因为第2周循环后没有或者形成SEI膜较少. 三对氧化-还原峰分别位于0.48/0.60 V (vs. Li/Li⁺), 0.7/1.3 V (vs. Li/Li⁺), 1.3/2.1 V (vs. Li/Li⁺), 分别对应于Li_{4.4}Sn合金/去合金过程, 氧化反应式(3)的Sn/SnO₂的过程, 以及氧化反应式(4)生成Co/CoO的过程 [42,43,46].

图6(b)为Co₂SnO₄/G镶嵌复合材料的CV循环曲线. 首周循环曲线中0.05 V附近存在一弱

的还原峰, 对应于碳材料的嵌锂过程; 相对于纯 Co₂SnO₄ 材料, Co₂SnO₄/G 复合电极材料的首次嵌锂反应更明显, 出现多个电流峰, 这与氧化物颗粒与碳材料相互镶嵌, 使活性锂离子与电极接触更充分有关. 随着循环的进行, 第2, 3周循环曲线基本重叠, 表明 Co₂SnO₄/G 复合材料电化学性能以及Li⁺的嵌入与脱出性能较好, 电极材料的结构相对较稳定. 样品中添加层状石墨烯, 提高锡酸钴颗粒的分散性, 发挥了锡酸钴纳米材料的高比容量的特点, 提高了活性物质的利用率, 而且石墨烯空间网络结构, 部分改善了材料的体积膨胀所产生的机械应力, 减少了死锂的产生, 进而提高电极的首次效率, 改善了材料的电化学循环性能.

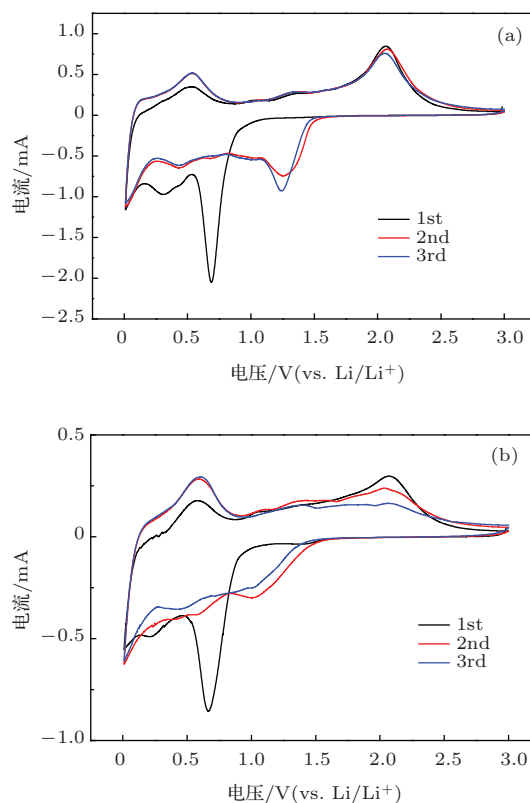


图6 (网刊彩色) (a) Co₂SnO₄ 与 (b) Co₂SnO₄/G 复合材料循环曲线

图7为材料50次的循环放电容量曲线, 其中充放电电流密度为100 mA/g. 由图可知, 纯 Co₂SnO₄ 的首周放电比容量为1542.1 mA·h/g, Co₂SnO₄/G复合材料的首次放电比容量为1415.2 mA·h/g. Co₂SnO₄ 材料和 Co₂SnO₄/G 复合材料均存在大的首次不可逆容量损失, 这与活性材料体积膨胀、生成SEI膜、形成不可逆的死锂等因素有关 [47,48]. 从第2周开始, Co₂SnO₄ 材

料和 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料充放电比容量呈现不同的衰减, 相比于纯 Co_2SnO_4 材料的快速下降, $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料衰减趋势较为缓慢. 循环10周后 Co_2SnO_4 材料放电容量为 $757.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的容量为 $721.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. Co_2SnO_4 材料包裹于石墨烯片层薄膜结构中, 所以在大电流、初始快速充放电情况下, Li^+ 的嵌入与脱出未能与 Co_2SnO_4 材料充分接触, 而是与表层的石墨烯较好接触, 由于碳材料的理论比容量低于锡酸钴, 故而前10周的纯锡酸钴材料的充放电比容量高于复合材料. 随着 Li^+ 的深入嵌脱, Li^+ 接触到镶嵌于石墨烯片层薄膜内部的锡酸钴颗粒, 锡酸钴发挥主要的嵌锂功能. 由图中可以看出, 在25周之后, Co_2SnO_4 材料的库仑效率逐渐增加, 因而随着 Co_2SnO_4 嵌锂功能的发挥, 整个材料的库仑效率呈现上升的趋势. 50周循环后, Co_2SnO_4 材料的比容量仅为 $227.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料循环容量衰减较缓慢, 50周后比容量仍能维持 $469.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的镶嵌结构在一定程度上改善了 Co_2SnO_4 材料的循环性能. 复合材料的循环性能得到改善的主要原因有: 以刻蚀后的层状薄膜结构石墨烯为载体形成的 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 镶嵌复合材料, 相互减少了各自间的团聚, 缓解了 Co_2SnO_4 材料在充放电过程中的体积膨胀效应, 加快电极材料表面电子转移速率, 增加其结构稳定性; 而蓬松的层状镶嵌结构也更加有利于锂离子的嵌脱, 改善了材料的循环性能.

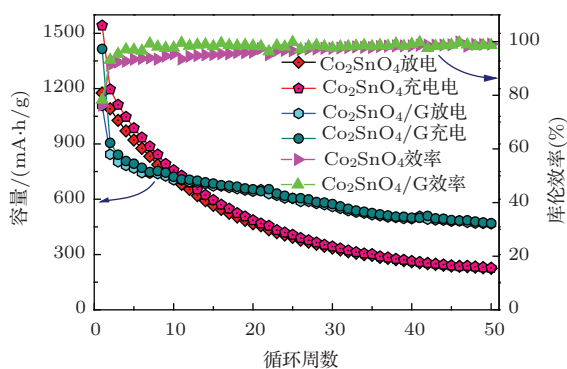


图7 (网刊彩色) Co_2SnO_4 材料与 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的循环性能及其库仑效率

图8示为两种材料在3.0 V的电压下的首次嵌锂的交流阻抗谱及拟合电路. 阻抗图谱中低频区的倾斜直线对应于传质过程, 反映了锂离子在活性物质中扩散的 Warburg 阻抗, 该阻抗属于

平面无限扩散过程, 阻抗谱图中高频区域容抗弧的半径对应于电极材料的活化过程, 反映了电荷传递阻抗的大小. Co_2SnO_4 材料包覆石墨烯后, $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 材料的容抗弧相比于 Co_2SnO_4 材料半径明显减小, 表明其电荷传递电阻较 Co_2SnO_4 材料电极的低. 拟合电路中 R_s 为接触电阻和电解液电阻, CPE 和 R_p 分别为双电层容抗和电荷转移阻抗, 其中 CPE 是与双层电容相关的恒相位角元件, W_0 代表锂离子在活性物质中扩散的 Warburg 阻抗 [49-51]. 由阻抗图谱可知, Co_2SnO_4 材料的 R_p 为 $321.8 \Omega/\text{cm}^2$, $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的 R_p 为 $90.9 \Omega/\text{cm}^2$. $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的电荷转移阻抗较未包覆前的材料小, 证明石墨烯包覆后的复合材料具有更好的导电性能, 石墨烯的三维空间网络结构, 形成较大的导电网络 [47], 锡酸钴镶嵌于石墨烯中, 减小了锡酸钴材料团聚的同时, 使活性材料与电解液的接触更为充分, 嵌锂/脱锂的反应面积增大, 且碳材料自身也可以作为集流体之间的导电通道, 因此 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 相对于纯净 Co_2SnO_4 具有更高的电荷传导能力, 从而提高了电池整体的电化学性能 [48-50].

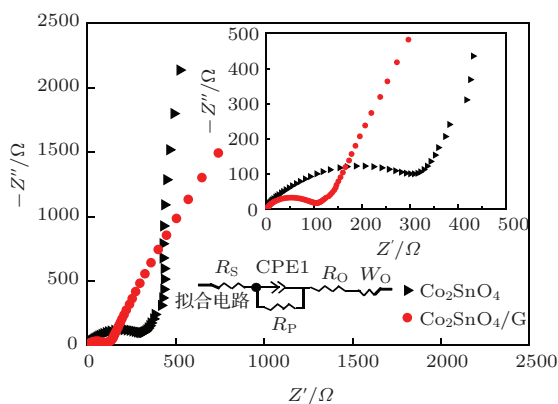


图8 (网刊彩色) Co_2SnO_4 , $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 的交流阻抗与拟合电路

4 结 论

1) 以天然鳞片石墨粉为原料, 利用改进的 Hummers 法制备得氧化石墨, 然后使用水热法合成 $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料.

2) Co_2SnO_4 纳米颗粒能较好的镶嵌于石墨烯薄膜层结构中, 呈现三维空间立体结构, 改善了氧化物颗粒的团聚现象, 缓冲了嵌脱锂时的体积膨胀效应.

3) 相比于纯 Co_2SnO_4 , $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{G}$ 复合材料的可逆容量、首次效率和循环稳定性均有所提升, 50 周后容量维持在 $469.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 添加的石墨烯在一定程度上增强了材料的导电能力、减小了阻抗, 电极的循环稳定性得到改善.

参考文献

- [1] Ostrovskii D, Scrosati B, Jacobsson P 1995 *Nature* **103** 10
- [2] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon J M 2000 *Nature* **407** 496
- [3] Cabana J, Monconduit L, Larcher D, Palacin MR 2010 *Adv. Mater.* **22** E170
- [4] Liang C, Gao M X, Pan H G, Liu Y F, Yan M 2013 *J. Alloys Comp.* **575** 246
- [5] Zhang Q, Huang J Q, Qian W Z, Zhang Y Y, Wei F 2013 *Small* **9** 1237
- [6] Datta M K, Kumta P N 2007 *J. Power Sources* **165** 368
- [7] Hou X H, Yu H W, Hu S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8226 (in Chinese) [侯兴华, 余洪文, 胡社军 2010 物理学报 **59** 8226]
- [8] Zheng M T, Liu Y L, Xiao Y, Dong H W, Feng H B, Zhang H R, Lei B F 2013 *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** 12561
- [9] Needham S A, Wang G X, Konstantinov K, Tournayre Y, Lao Z, Liu H K 2006 *Electrochem. Solid. St.* **9** A315
- [10] Dong X C, Xu H, Wang X W, Huang Y X, Mary B. Chan-Park, Zhang H, Wang L H, Huang W, Chen P 2012 *ACS Nano.* **6** 3206
- [11] Cheng J L, Xin H L, Zheng H M, Wang B 2013 *J. Power Sources* **232** 152
- [12] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon J M 2000 *Nature* **407** 496
- [13] Courtney I A, Dahn J R 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 2943
- [14] Wang G, Gao X P, Shen P W 2009 *J. Power Sources* **192** 719
- [15] Yue Q, Ning D, Hui Z, Ping W, Yang D R 2011 *J. Power Sources* **196** 10234
- [16] Wang G, Liu Z Y, Liu P 2011 *Electrochim. Acta.* **56** 9515
- [17] Wang R, He F, Wan Y Z, Qi Y 2012 *J. Alloys Compd.* **514** 35
- [18] Zhao D L, Zhang J M, Li X, Shen Z M 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 712
- [19] Ampoumogli A, Steriotis T, Trikalitis P, Giasafaki D, Bardaji E G, Fichtner M, Charalambopoulou G 2011 *J. Alloys Compd.* **509** S705
- [20] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, Ganesh K J, Cai W W, Ferreira P J, Pirkle A, Wallace R M, Cychoz K A, Thommes M, Su D, Stach E A, Ruoff R S 2011 *Science* **332** 1537
- [21] Yeh T S, Wu Y S and Lee Y H 2012 *J. Alloys Compd.* **515** 90
- [22] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, Li X S, Suk J W, Potts J R, Ruoff R S 2010 *Adv. Mater.* **22** 3906
- [23] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [24] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Materials* **6** 183
- [25] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [26] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 563
- [27] Uhm S, Tuyen N H, Lee J 2011 *Electrochem. Commun.* **13** 677
- [28] Vincent C T, Matthew J A, Yang Y, Richard B K 2009 *Nature Nanotech.* **329** 25
- [29] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, Schniepp H C 2007 *Chem. Mater.* **19** 4396
- [30] Qin M M, Ji W, Feng Y Y, Feng W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 028103
- [31] Wang X L, Han W Q 2010 *Appl. Mater. Interfaces* **2** 3709
- [32] Li Z P, Men C L, Wang W, Cao J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057205
- [33] Wu Y P, Jiang C, Wan C, Holze R 2002 *J. Power Sources* **112** 255
- [34] Chen D, Feng H B, Li J H 2012 *Chem. Rev.* **112** 6027
- [35] Qi Y, Du N, Zhang H, Wu P, Yang D R 2011 *J. Power Sources* **196** 10234
- [36] Chang C C, Liu S J, Wu J J, Yang C H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 16423
- [37] Marcinek M, Hardwick L J, Richardson T J, Song X, Kostecki R 2007 *J. Power Sources* **173** 965
- [38] Sharma Y, Sharma N, Rao G V S, Chowdari B V R 2007 *J. Power Sources* **173** 495
- [39] Chen J S, Cheah Y L, Chen Y T, Jayaprakash N, Madhavi S, Yang Y H, Lou X W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 20504
- [40] Wu P, Du N, Zhang H, Yu J X, Yang D R 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3612
- [41] Lavela P, Ortiz G F, Tirado J L, Zhecheva E, Stoyanova R, Ivanova S 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 14238
- [42] Aurbach D, Nimberger A, Markovsky B, Levi E, Sominiski E, Gedanken A 2002 *Chem. Mater.* **14** 4155
- [43] Du N, Zhang H, Chen B D, Wu J B, Ma X Y, Liu Z H, Zhang Y Q, Yang D R, Huang X H, Tu J P 2007 *Adv. Mater.* **19** 4505
- [44] Xue M Z, Fu Z W 2006 *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** A468
- [45] Alcantara R, Ortiz G F, Lavela P, Tirado J L 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 731
- [46] Choi H C, Lee S Y, Kim S B, Kim M G, Lee M K, Shin H J, Lee J S 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9252
- [47] Liu H C, Yen S K 2007 *J. Power Sources* **166** 478
- [48] Maier J 2005 *Nat. Mater.* **4** 805
- [49] Huang X H, Tu J P, Zhang C Q, Xiang J Y 2007 *Electrochem. Commun.* **9** 1180
- [50] Yang S B, Song H H, Chen X H 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 137
- [51] Zhang J J, Liang J W, Zhu Y C, Wei D H, Fan L, Qian Y T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 2728

Preparation and electrochemical properties of $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$ composites*

Chen Chang Ru Qiang[†] Hu She-Jun An Bo-Nan Song Xiong

(Laboratory of Quantum Information Technology, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), Guangzhou 510006, China)

(Received 7 May 2014; revised manuscript received 3 June 2014)

Abstract

$\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$ composite has been prepared by multi-step synthetic process. Firstly, the formation of Co_2SnO_4 and the reduction of graphene oxide (GO) occur simultaneously during the hydrothermal process and the Co_2SnO_4 particles are uniformly embedded in the film-like graphene to form a mosaic structure. To characterize the phase and morphology of the composite material, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) are used. The constant current charge and discharge (CC), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are also used to test the electrochemical performance of $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$ composite. Results show that graphene can effectively improve the electrochemical performance of $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$ composite by its good dispersibility and high electrical conductivity. The composite material exhibits a first discharge specific capacity of 1415.2 mA·h/g with the specific capacity still higher than 469.7 mA·h/g after 50 cycles.

Keywords: Co_2SnO_4 , reduced graphene oxide, electrochemical performance, lithium-ion battery

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Yz, 73.22.Pr, 68.65.Pq

DOI: [10.7498/aps.63.198201](https://doi.org/10.7498/aps.63.198201)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51101062, 51171065), the Science and Technology Project of Guangzhou City, China (Grant No. 2011J4100075), the Foundation for Distinguished Young Talents in Higher Education of Guangdong, China (Grant No. LYM09052), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. S2012020010937, 10351063101000001), and the Graduate Student Research Innovation Fund of South China Normal University (Grant No. 2013KYJJ039).

[†] Corresponding author. E-mail: rq7702@yeah.net