http://pmse.scu.edu.cn

杨梅状碳包覆四氧化三铁复合材料的制备及锂离子电池负极性能

吴 臻[1]，王 相[2]，汪双双[2]，尹艳镇[2]，梁兴唐[2]，张斌斌[2]
黄 蓉[2]，易甜甜[2]，朱诗婷[2]，覃子林[2]，陈梓润[2]
(1. 广西大学 化学化工学院，广西 南宁 530004；2. 北部湾大学 广西绿色化工新材料与安全技术重点实验室，广西 钦州 535011)

摘要：Fe_3O_4被认为是一种储锂性能优异的锂离子电池负极材料，但目前仍存在导电性差和充放电过程体积膨胀问题。文中以L-精氨酸、对苯二甲醛和九水硝酸铁为原料，通过溶剂热反应得到铁离子掺杂L-精氨酸聚合物(W-Fe_3O_4@NC precursors)，随后高温热解制备了杨梅状碳包覆四氧化三铁(W-Fe_3O_4@NC)复合负极材料。对W-Fe_3O_4@NC的形貌、表面化学结构、孔隙率和在锂离子电池负极中的电化学性能进行了表征。结果表明，得益于独特的杨梅状形貌、有益的氮掺杂、高度分散的Fe_3O_4纳米微粒和均匀的碳包覆，W-Fe_3O_4@NC在1 A/g电流密度下循环800圈后比容量高达815.1 mAh/g，在5 A/g的大电流密度下，比容量仍保持在232 mAh/g，循环稳定性和倍率性能显著优于纯碳材料(NC)和市售Fe_3O_4纳米粒子。

关键词：L-精氨酸聚合物；四氧化三铁；杨梅状；锂离子电池；负极材料
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0153-10

随着经济的发展，化石能源消耗所带来的全球性危机，加快了新能源技术的进步和实际应用速度。锂离子电池作为现今最成熟的电池种类，具有不可替代的作用。随着科技的进步，开发高容量和优异倍率性能的锂离子电池负极材料具有重要的战略意义。目前，大多数负极材料主要是碳材料，但单纯的碳材料存在容量低、锂离子扩散慢等问题，难以满足下一代高性能锂离子电池的要求。金属氧化物材料具有理论容量高、成本低、无毒性等优点受到科研工作者的广泛专注与研究。四氧化三铁(Fe_3O_4)具有高达926 mAh/g的理论容量，被认为是一种具有优异储锂能力的潜在负极材料，但其较差的导电性和锂化所导致的剧烈体积变化给实现高容量和长循环的锂离子电池带来了巨大挑战[1]。

为了缓解Fe_3O_4因低导电性和体积膨胀所造成的储锂性能下降，将其与碳材料进行复合是目前较为有效的手段。一方面，碳本身可以提供一定的比容量，并增强材料的导电性；另一方面，碳骨架能够缓解Fe_3O_4充放电过程中的体积膨胀，使材料具有更好的稳定性[2-4]。目前，Fe_3O_4/碳复合材料主要通过改变复合材料的纳米结构来提升储锂性能。例如，Wu等[5]以酚醛树脂作为碳前驱体制备了Fe_3O_4/碳复合材料，随后与石墨烯复合得到具有三维结构的石墨烯/碳包裹Fe_3O_4复合材料。相比于颗粒状碳包裹Fe_3O_4复合材料，三维结构的石墨烯/碳@Fe_3O_4复合材料具有更好的储锂性能。Wang等[6]以聚多巴胺为碳前驱体制备了玉米状碳包裹Fe_3O_4复合材料，在0.1 A/g的条件下循环50次后，可提供1316 mAh/g的高可逆容

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0054
收稿日期：2023-05-29
基金项目：广西科技基地与人才专项(桂科AD22035007)；广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2022KY0424)；北部湾大学高层次人才科研启动项目(2021KYQD04)
通讯联系人：陈梓润，主要从事聚合物合成与改性研究，E-mail: 408163846@qq.com；
汪双双，主要从事分子动力学模拟研究，E-mail: doublewang123@163.com

量，远高于球状碳包裹Fe_3O_4复合材料。然而，如何设计复合材料的纳米结构，使碳均匀包覆Fe_3O_4的同时暴露更多的活性面积仍具有一定的挑战。因此，合理设计碳前驱体以获得活性位点丰富、暴露面积大的Fe_3O_4/碳复合材料具有重要的意义。

精氨酸作为一种非必需氨基酸广泛存在于海洋生物（鱼精蛋白等）中，具有储量大、活性位点丰富、成本低等优点，且自身携带的2个氨基有利于发生聚合反应形成稳定的骨架，因此是制备Fe_3O_4/碳复合材料的理想碳前驱体。在此，本文以L-精氨酸作为碳前驱体，通过溶剂热后高温炭化制备了一种杨梅状氮掺杂碳包覆Fe_3O_4复合材料（W-Fe_3O_4@NC），得益于独特的杨梅状结构具有更大活性暴露面积，更多的活性位点，高比表面积及有益的氮掺杂，W-Fe_3O_4@NC作为锂离子电池负极材料表现出高的比容量和良好的倍率性能。本研究为Fe_3O_4/碳复合材料的制备提供了一种新的策略，并为Fe_3O_4/碳复合材料在锂离子负极材料中的应用增加一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米四氧化三铁（20 nm）、L-精氨酸（98%）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；对苯二甲醛（98%）、九水硝酸铁（98.5%）：上海麦克林生化科技有限公司；无水乙醇、盐酸（36%~38%）：西陇科学股份有限公司；导电炭黑、偏聚二氟乙烯、CR2032扣式电极壳、锂片、六氟磷酸锂电解液、铜箔：科路得实验器材科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪：Pekin-Elmer Frontier，美国Pekin-Elmer股份有限公司；管式炉：OTF-1500X，合肥科晶材料技术有限公司；鼓风干燥箱：S312-40，上海申生科技有限公司；蓝电电池测试系统：CT3002A，蓝电电子股份有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 *氮掺杂碳球*NC：常温将0.4 g对苯二甲醛和0.52 g L-精氨酸被溶于40 mL的乙醇水溶液（$V_{乙醇}$:$V_{水}$=3:1）中，将混合液放入高压反应釜密封，在180 ℃反应10 h，随后抽滤干燥得到L-精氨酸聚合物（NC precursors）。将L-精氨酸聚合物置于管式炉汇总，以5 ℃/min的升温速率升温至600 ℃保持2 h，得到氮掺杂碳球（NC）。

1.2.2 W-Fe_3O_4@NC：常温将0.4 g对苯二甲醛、0.52 g L-精氨酸和0.21 g九水硝酸铁溶于40 mL的乙醇水溶液（$V_{乙醇}$:$V_{水}$=3:1）中，将混合液放入高压反应釜中并密封，在烘箱中180 ℃反应10 h，随后抽滤干燥得到铁离子掺杂L-精氨酸聚合物（W-Fe_3O_4@NC precursors）。W-Fe_3O_4@NC precursors以5 ℃/min的升温速率升温至600 ℃保持2 h，随后产物用2 mol/L的HCl溶液搅拌洗涤1 h，洗去部分Fe_3O_4产生核壳结构以缓解体积膨胀，经过洗涤干燥得到W-Fe_3O_4@NC。

1.3 电极制备

1.3.1 *电池极片制备*：分别将活性材料（NC，W-Fe_3O_4@NC和Fe_3O_4 nanoparticles）与导电炭黑(导电剂)、聚偏二氟乙烯(黏结剂)以7:2:1的质量比混合，在研钵中研磨均匀后加入适量的NMP调成浆液，然后均匀涂至铜箔，80 ℃鼓风干燥至表面干燥后再转至60 ℃真空干燥12 h，冲压以获得12 mm圆片备用。

1.3.2 *手套箱内电池组装*：以活性材料作为正极、金属锂片作为负极，按照正极壳-活性材料极片-隔膜-锂片-垫片-弹片-负极壳的顺序依次组装成CR-2032型扣式半电池。其中，隔膜采用PP隔膜，电解液采用1 mol/L六氟磷酸锂（$LiPF_6$）溶液，溶剂为体积比1:1的碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合液。

1.4 测试与表征

1.4.1 *X射线衍射分析*：样品的X射线衍射（XRD）谱图采用丹东通达科技有限公司的TD-3500型X射线衍射仪以λ=0.154 nm的Cu-$K\alpha$辐射靶进行分析。扫描电压40 kV，电流40 mA，衍射角的扫描范围选择10°~80°，步长为0.02°。

1.4.2 *傅里叶变换红外光谱分析*：在傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)上采用衰减全反射(ATR)模式扫描NC precursors和W-Fe_3O_4@NC precursors。扫描范围为500~4000 cm^{-1}，扫描次数为10次，分辨率为4 cm^{-1}。

1.4.3 *扫描电子显微镜分析*：样品微观形貌表征采用日本日立公司产的S-4800型冷场发射扫描电子显

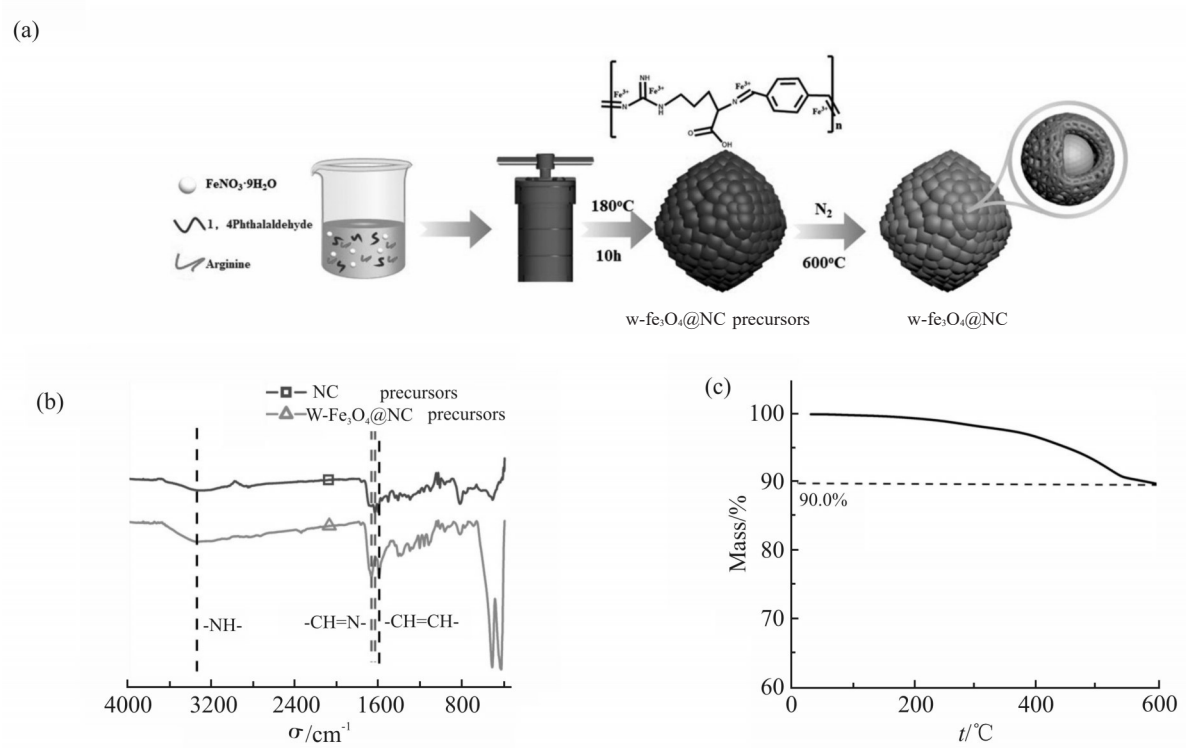


Fig. 1 (a) Schematic diagram of the fabrication steps of W-Fe_3O_4@NC; (b) FT-IR of NC precursor and W-Fe_3O_4@NC precursor; (c) TGA profile of W-Fe_3O_4@NC precursor in N_2 atmosphere

微镜(SEM)进行。溅射电流设置为10 mA,时间设置为50 s,溅射次数为2次。SEM分析时加速电压设置为10 kV,加速电流设置为10 μA,Z轴距离设置为8 mm。

1.4.4 透射电子显微镜分析:采用美国FEI公司生产的Tecnai G2 f20 s-twin型场发射透射电子显微镜(TEM)对样品进行分析,加速电压设置为200 kV。将待测样品分散于乙醇中,超声30 min后滴于超薄微栅上,在60 ℃真空干燥12 h。

1.4.5 热重分析(TGA):采用梅特勒托利多科技(中国)有限公司生产的TGA/DSC 1热重分析仪进行分析,温度范围设置在30~600 ℃,升温速率为10 ℃/min。分析样品的热稳定性时选择气体氛围为氮气,分析样品中Fe_3O_4所占比例时选择气体氛围为空气。Fe_3O_4所占比例的计算公式如式(1)[7]

$$\omega = x_1 * \omega_1 / (x_2 * \omega_2) \quad (1)$$

式中:ω——Fe_3O_4在材料中的相对含量;x_1——热重分析后最终质量分数;x_2——热重分析前去除水分后质量分数;ω_1——Fe_2O_3中Fe原子相对质量分数;ω_2——Fe_3O_4中Fe原子相对质量分数。

1.4.6 X射线光电子能谱(XPS)分析:采用美国赛默飞(Thermo)公司生产的ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪分析样品的元素组成和结合态。将待测样品均匀铺于样品台上的双面胶表面,随后真空干燥后进行分析。

1.4.7 比表面积及孔径分析:采用贝士德仪器科技(北京)有限公司的3H-2000PM1型比表面积及孔径分析仪(SAAA)进行孔结构表征,脱气温度为300 ℃,脱气时间为6 h,测试温度77.35 K。样品的BET比表面积(S_{BET})通过BET多点法计算分析;孔容是通过计算在相对压力达到0.99时的氮气吸附量得到;样品的孔径分布是通过密度泛函理论(Density functional theory,DFT)计算分析。

1.4.8 电化学性能测试:采用武汉科思特仪器股份有限公司生产的CS2350M型双通道电化学工作站对样品进行电化学性能分析。循环伏安(CV)测试的电压范围为0~3 V,扫描速率1 mV/s。恒流充放电(GCD)测试的电压范围为0.01~3 V。电化学阻抗(EIS)测试的频率范围为0.01~1×10^5 Hz,交流幅值为5 mV。对EIS图中的高频半圆部分进行拟合得到固

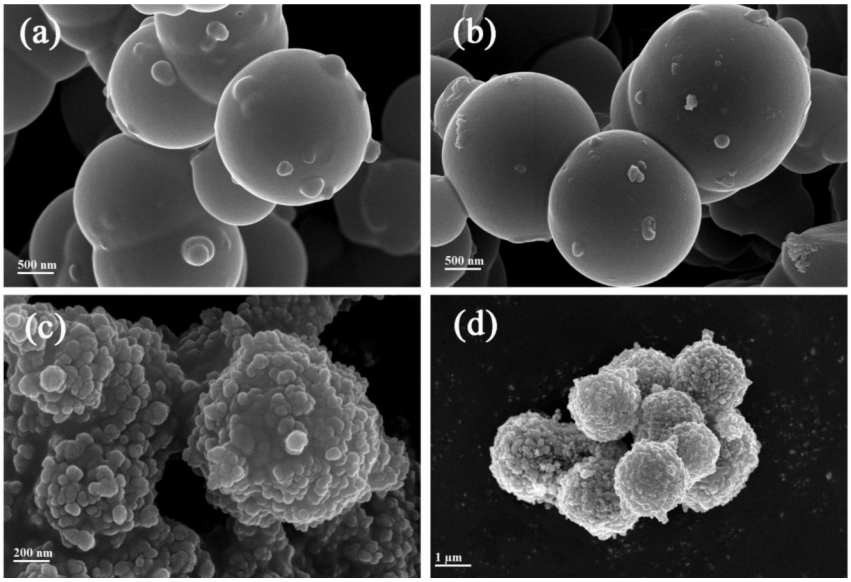


Fig. 2 SEM images of (a) NC precursor, (b) NC, (c) W-Fe_3O_4@NC precursor and (d) W-Fe_3O_4@NC

体电解质界面膜电阻（R_f），中频半圆部分拟合得到电荷转移内阻（R_{ct}）。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱和热重分析

Fig.1(a)是W-Fe_3O_4@NC的制备示意图。铁离子掺杂L-精氨酸聚合物（W-Fe_3O_4@NC precursors）通过九水硝酸铁、对苯二甲醛和L-精氨酸溶剂热反应制备，随后经过一步炭化制得杨梅状碳包覆四氧化三铁复合材料（W-Fe_3O_4@NC）。利用傅里叶变换红外光谱对碳前驱体进行结构表征。从Fig.1(b)可知，W-Fe_3O_4@NC precursors与L-精氨酸聚合物（NC precursors）峰形基本保持一致，苯环中CH=CH和N—H基团与1601 cm^{-1}和3338 cm^{-1}的特征峰对应。而NC precursors的CH=N基团与1643 cm^{-1}处的特征峰对应，掺杂Fe离子后峰值偏移至1672 cm^{-1}，证明Fe离子被成功掺杂进L-精氨酸聚合物中[8]。由Fig.1(c)所知，W-Fe_3O_4@NC precursors从200 ℃开始发生分解，升温至600 ℃时质量损失大约10%，说明W-Fe_3O_4@NC precursors具有良好的热稳定性。

2.2 材料形貌表征

Fig.2(a, b)分别为NC precursors和炭化后NC的SEM图。NC precursors为圆球状结构，粒径尺寸保持在1~2 μm，在600 ℃温度被炭化后NC材料依然保持原有粒径和形貌，证明了所制备碳材料在高温下具有优异的结构稳定性，提供基础结构支撑，W-Fe_3O_4@NC中的金属氧化物被良好包覆。Fig.2(c, d)分别为W-Fe_3O_4@NC precursors和W-Fe_3O_4@NC的SEM图，由图可以看出，Fe离子掺杂后L-精氨酸聚合物形貌转变为杨梅状结构，炭化后杨梅状结构仍能良好地保持，独特的杨梅状结构使Fe_3O_4纳米粒子被充分暴露[9]。

为了进一步考察W-Fe_3O_4@NC中Fe_3O_4的分布情况和分散状态，对其进行TEM表征。从Fig.3(a, b)可以看出，Fe_3O_4纳米粒子均匀地分散在杨梅状碳球内部，未发现有大颗粒的Fe_3O_4，表明L-精氨酸聚合物作为碳前驱体时能够有效抑制四氧化三铁在高温炭化过程的团聚现象。由Fig.3(c)可以看出，W-Fe_3O_4@NC的边缘有许多的中空碳盒，在容纳电解液和促进离子迁移方面起到了重要的作用[10]。由Fig.3(d)可以看出，Fe_3O_4被无定形碳充分包裹，有利于提供额外的自由空间缓冲Fe_3O_4的体积变化，改善电化学性能的长循环测试。Fig.3(e)中的高分辨率TEM图像显示清晰的晶格条纹，间距为0.25 nm，与PDF# 19-0629中Fe_3O_4的(311)面相对应[1]。Fig.3(f)是W-Fe_3O_4@NC的元素分布图，由图可以看出，N，O，Fe元素均匀地分布在杨梅状碳球中。

2.3 材料结构表征

Fig.4(a)为W-Fe_3O_4@NC氮掺杂碳球NC材料和市售Fe_3O_4纳米粒子的XRD图。氮掺杂碳球在26 °，

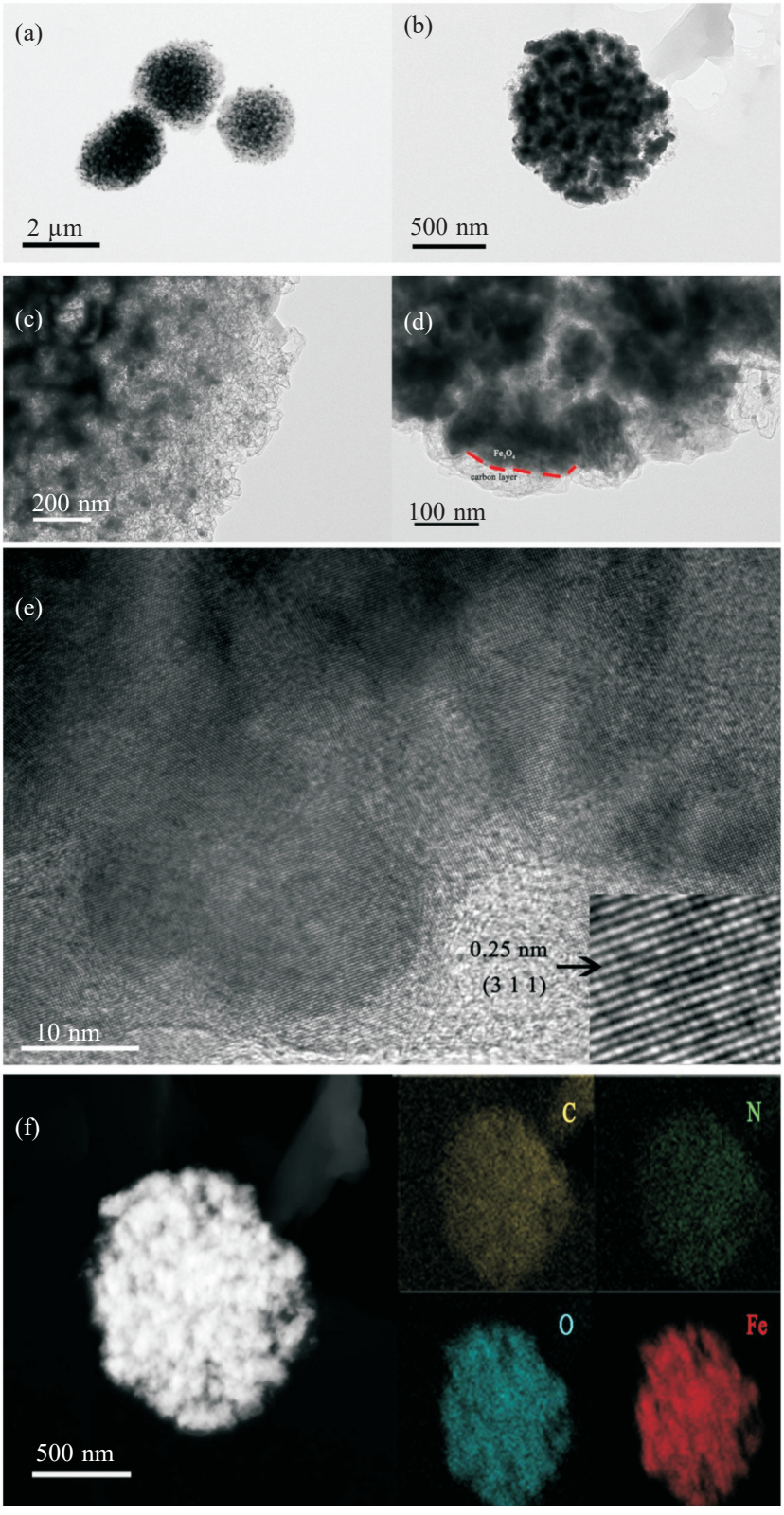


Fig. 3 TEM images of (a~d) W-Fe_3O_4@NC, (e) W-Fe_3O_4@NC high resolution lattice image and (f) EDX elemental mapping of W-Fe_3O_4@NC

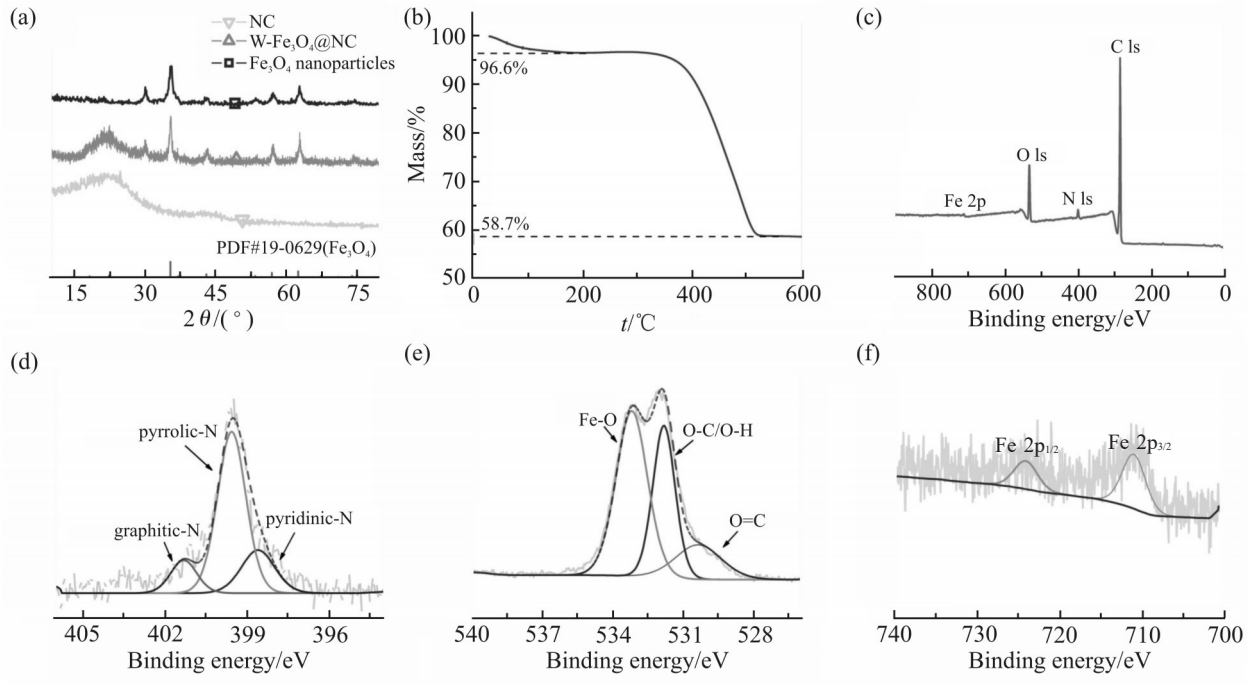


Fig. 4 (a) Samples characterization XRD patterns; (b) TGA profile of W-Fe_3O_4@NC in air atmosphere; XPS (c) survey spectra, (d) N 1s spectra, (e) O 1s spectra and (f) Fe 2p spectra of W-Fe_3O_4@NC

44°处出现宽峰，表明氮掺杂碳球主要是无定形碳结构，市售Fe_3O_4纳米粒子6个不同的衍射峰位于30°，35°，43°，43°，57°，62°和89°对应晶面(220)，(311)，(400)，(511)，(440)和(731)，与Fe_3O_4-PDF#19-0629晶相相对应。而W-Fe_3O_4@NC由于是碳包覆Fe_3O_4结构，所以既出现无序碳的宽峰，又出现Fe_3O_4的衍射峰[11]。

Fig.4(b)为W-Fe_3O_4@NC在空气氛围下的热重曲线图。由图可知，从400 ℃开始碳逐渐被氧化，随后Fe_3O_4被氧化成Fe_2O_3，经过计算得到W-Fe_3O_4@NC约含有58.6%的Fe_3O_4和41.4%的其他组分（碳、氮和氧）。

利用XPS对W-Fe_3O_4@NC的元素组成和结构进行表征。如Fig.4(c)所示，W-Fe_3O_4@NC存在C，N，O，Fe元素。由Fig.4(d)可以看出，W-Fe_3O_4@NC的氮主要由石墨化N、吡啶N和吡咯N组成。这些氮的存在致使活性材料的导电性和反应活性被有效提高[12]。此外，氮掺杂碳的外壳不仅充当快速有效的电子转移通道，而且Fe_3O_4充放电过程中的体积膨胀效应被有效缓解，复合材料的储锂性能得到提高[13]。Fig.4(e)的O 1s光谱在533.2 eV，531.8 eV和530.4 eV处的峰对应Fe_3O_4，OH和C=O有关的O。Fig.4(f)中Fe 2p光谱在724.1 eV和711 eV处分别对应了Fe $2p_{1/2}$和Fe $2p_{3/2}$的特征峰，表明样品中同时存在Fe^{3+}和Fe^{2+}[14]。

2.4 氮气等温吸脱附曲线

氮气吸附/脱附测试主要用于测试材料的孔结构。Fig.5(a)是NC和W-Fe_3O_4@NC的氮气吸附/脱附等温线，由图可知NC和W-Fe_3O_4@NC的等温线可以归类为I类IUPAC分类，在相对压力较低时，吸附曲线迅速上升，表明NC和W-Fe_3O_4@NC的孔隙主要以微孔为主。此外，在0.3~1.0的相对压力范围内W-Fe_3O_4@NC有较小的滞后回环，表明其具有一定的介孔结构[15]。其中，NC和W-Fe_3O_4@NC的Brunauer-Emmett-Teller（BET）比表面积分别为383.6 m^2/g和101.2 m^2/g。进一步对材料的孔径分布进行分析，由Fig.5(b)可以看出，NC的孔径分布在0.3~4.5 nm，而W-Fe_3O_4@NC的孔径范围是0.6~2.6 nm之间。结果表明，Fe_3O_4嵌入碳骨架后仍保留有较高的比表面积和均匀分布的孔结构，使W-Fe_3O_4@NC具有较大的电极-电解液接触面积，可以为Li^+的储存提供大量的易接触活性位点，Li^+嵌入/脱嵌过程中的体积膨胀被缓解，从而产生高比容量和良好的循环稳定性[16]。

2.5 W-Fe_3O_4@NC电化学性能

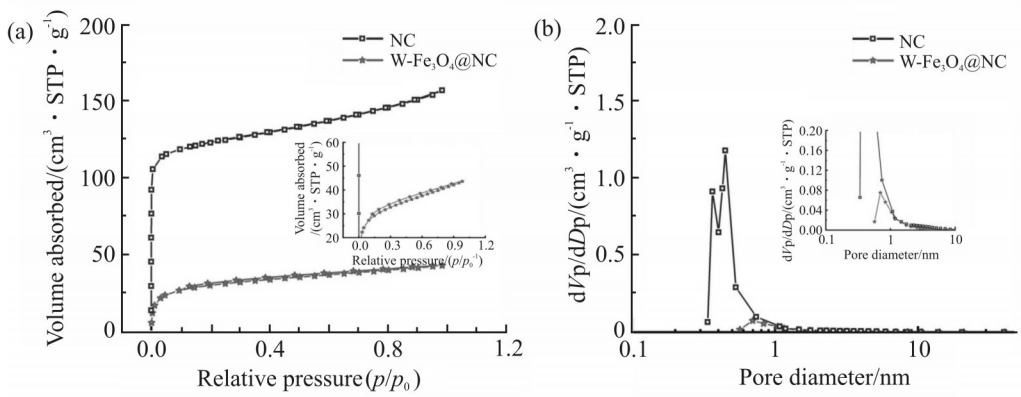


Fig. 5 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm curves of NC and W-Fe_3O_4@NC; (b) pore size distribution curves of NC and W-Fe_3O_4@NC

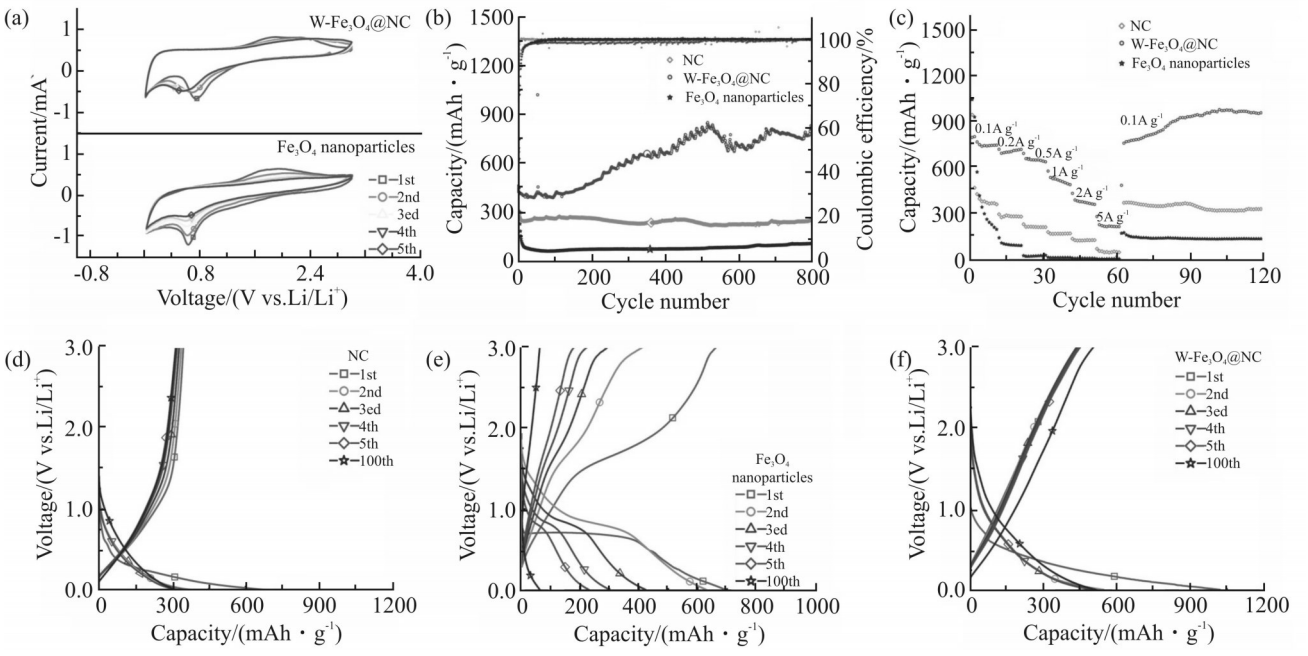


Fig. 6 (a) CV curves of initial five cycles at 1 mV/s of W-Fe_3O_4@NC and NC; (b) cycling performance of NC, W-Fe_3O_4@NC and Fe_3O_4 nanoparticles electrode between 0.01 V and 3 V at 1 A/g for 800 cycles; (c) rate performance of NC, W-Fe_3O_4@NC and Fe_3O_4 nanoparticles electrode between 0.01 V and 3 V at different current densities; (d) initial five galvanostatic and 100th discharge/charge curves of NC electrode; (e) initial five galvanostatic and 100th discharge/charge curves of Fe_3O_4 nanoparticles electrode; (f) initial five galvanostatic and 100th discharge/charge curves of W-Fe_3O_4@NC electrode

2.5.1 循环伏安和恒流充放电分析:通过循环伏安测试和恒流充放电测试表征材料的电化学性能。如Fig.6(a)所示,W-Fe_3O_4@NC和Fe_3O_4纳米粒子的氧化还原峰基本处在同一位置,W-Fe_3O_4@NC在第1圈CV曲线0.74 V处的还原峰与固体电解质界面膜(Solid electrolyte interface,SEI)的形成有关,随后还原峰电压稳定在0.53 V左右,而Fe_3O_4纳米粒子在循环过程中电流峰值变化不稳定,与充放电后期电化学性能不稳定相对应。Fig.6(b)是Fe_3O_4纳米粒子、NC和W-Fe_3O_4@NC在1 A/g电流密度下的循环稳定性曲线图,Fe_3O_4纳米粒子由于没有碳包覆在充放电开始后就出现大幅度的性能下降,在1 A/g电流密度下,循环800圈比容量为109.3 mAh/g,原因可能与充放电过程中出现的不可逆反应和Fe_3O_4纳米粒子在充放电过程中分解有关[17]。NC的循环稳定性好,但比容量低,在1 A/g电流密度下循环800圈比容量仅为280 mAh/g。W-Fe_3O_4@NC展现出优异的循环稳定性,在1 A/g电流密度下循环800圈比容量仍维持

在815.1 mAh/g，得益于Fe_3O_4活性物质被良好的碳包覆、有益的氮掺杂以及杨梅状形貌[18,19]。Fig.6(c)是Fe_3O_4纳米粒子、NC和W-Fe_3O_4@NC在不同电流密度下的倍率性能图，W-Fe_3O_4@NC倍率性能显著高于NC和Fe_3O_4纳米粒子。在0.1 A/g电流密度下，比容量分别为753.9 mAh/g，366 mAh/g和201.7 mAh/g，当电流密度增大到5 A/g时，W-Fe_3O_4@NC的比容量仍然保持在219.4 mAh/g，NC和Fe_3O_4纳米粒子的比容量分别降至51.7 mAh/g和8.9 mAh/g，电流密度回到0.1 A/g电流密度时，W-Fe_3O_4@NC比容量回到766.1 mAh/g，表明W-Fe_3O_4@NC优异的倍率性能和稳定性。此外，W-Fe_3O_4@NC比容量随着充放电循环的进行逐渐提升，主要归因于碳包裹的Fe_3O_4在充放电前期未能与电解液充分接触，导致不能充分活化参与反应，随着充放电循环的进行Fe_3O_4逐渐被活化，W-Fe_3O_4@NC比容量也逐渐提升[20,21]。如Fig.6(d~f)所示，在第1个放电步骤中，Fe_3O_4金属氧化物的2条电极曲线都呈现出高于NC的长电压平台，W-Fe_3O_4@NC长电压平台在0.5~0.9 V电压范围内，Fe_3O_4纳米粒子长电压平台在0.6~0.9 V电压范围内，与CV曲线还原峰位相对应。

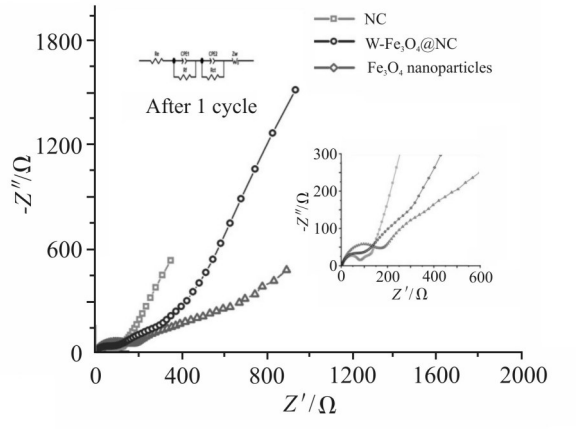


Fig. 7 Nyquist plots of NC, W-Fe_3O_4@NC and Fe_3O_4 nanoparticles electrodes

2.5.2 交流阻抗分析：电极材料的交流阻抗谱如Fig.7所示，其中，R_f与锂离子迁移相关，R_{ct}与电子转移相关[22,23]。W-Fe_3O_4@NC的R_f(76.5 Ω)小于NC(77 Ω)和Fe_3O_4纳米粒子(150.8 Ω)，表明W-Fe_3O_4@NC具有较高的离子电导率。W-Fe_3O_4@NC的电荷转移内阻(276.3 Ω)介于NC(46.31 Ω)和Fe_3O_4纳米粒子(391.1 Ω)之间，表明碳包覆Fe_3O_4有利于电子导电性的提高。

3 结论

本文以Fe离子掺杂L-精氨酸聚合物作为Fe_3O_4的碳前驱体，通过溶剂热后高温炭化成功制备了W-Fe_3O_4@NC，L-精氨酸聚合物作为碳前驱体不仅能构建独特的杨梅状结构，同时还能抑制四氧化三铁高温团聚。W-Fe_3O_4@NC独特的杨梅状结构能暴露更多的活性面积，大的比表面积加快了锂离子的传输，丰富的有益氮提高了导电性，Fe_3O_4被碳良好地包覆有效缓解了Fe_3O_4的体积膨胀。得益于这些优点，W-Fe_3O_4@NC在1 A/g电流密度下循环800圈后比容量保持在815 mAh/g，电流密度由0.1 A/g增大到5 A/g时比容量仍能维持在232 mAh/g，表明W-Fe_3O_4@NC具有优异的循环稳定性和倍率性能，远优于商用Fe_3O_4纳米粒子和NC，作为锂离子电池负极材料具有潜在的应用前景。

参考文献：

[1] Su J, Cao M, Ren L, *et al*. Fe_3O_4-graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 14469-14477.

[2] Zhou G, Wang D, Li F, *et al.* Graphene-wrapped Fe_3O_4 anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 5306-5313.

[3] Bulut Kopuklu B, Tasdemir A, Alkan Gursel S, *et al*. High stability graphene oxide aerogel supported ultrafine Fe_3O_4 particles with superior performance as a Li-ion battery anode[J]. Carbon, 2021,174: 158-172.

[4] Yoo E, Kim J, Hosono E, *et al.* Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2008, 8: 2277-2282.

[5] Wu Q, Yu R, Zhou Z, *et al.* Encapsulation of a core-shell porous Fe_3O_4@carbon material with reduced graphene oxide for Li^+ battery anodes with long cyclability[J]. Langmuir, 2021, 37: 785-792.

[6] Wang Y, Chen L, Liu H, *et al*. Cornlike ordered N-doped carbon coated hollow Fe_3O_4 by magnetic self- assembly for the

application of Li-ion battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 746-755.

[7] Dong Y C, Ma R G, Jun Hu M, *et al.* Scalable synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles anchored on graphene as a high-performance anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 201: 330-337.

[8] Chen Z, Huang J, Cui Y, *et al*. Precisely tailored morphology of polyimine for simple synthesis of metal sulfide/carbon flower-like superstructures[J]. Carbon, 2022, 190: 395-401.

[9] 马思琪, 李邑柯, 蓝键, 等. 碳材料形貌与结构对锂离子电池循环性能影响[J]. 电源技术, 2020, 44(11): 1580-1582.
Ma S Q, Li Y K, Lan J, *et al.* Study on cyclic properties of lithium ion batteries by morphology and structure of carbon materials[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2020,44(11): 1580-1582.

[10] Chang Z, Yang H, Pan A, *et al.* An improved 9 micron thick separator for a 350 Wh/kg lithium metal rechargeable pouch cell [J]. Nature Communications, 2022, 13: 1-12.

[11] He C, Wu S, Zhao N, *et al.* Carbon-encapsulated Fe_3O_4 nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material[J]. ACS Nano, 2013, 7: 4459-4469.

[12] Qi W, Li X, Li H, *et al.* Sandwich-structured nanocomposites of N-doped graphene and nearly monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles as high-performance Li-ion battery anodes[J]. Nano Research, 2017, 10: 2923-2933.

[13] Zhao Y, Wang F, Wang C, *et al.* Encapsulating highly crystallized mesoporous Fe_3O_4 in hollow N-doped carbon nanospheres for high-capacity long-life sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2019, 56: 426-433.

[14] Liu Y, He D, Tan Q, *et al.* A synergetic strategy for an advanced electrode with Fe_3O_4 embedded in a 3D N-doped porous graphene framework and a strong adhesive binder for lithium/potassium ion batteries with an ultralong cycle lifespan[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 19430-19441.

[15] Liu G, Feng K, Cui H, *et al*. MOF derived in-situ carbon-encapsulated Fe_3O_4@C to mediate polysulfides redox for ultrastable Lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122652.

[16] Liu B, Zhang Q, Jin Z, *et al.* Uniform pomegranate-like nanoclusters organized by ultrafine transition metal oxide@nitrogen-doped carbon subunits with enhanced lithium storage properties[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1702347.

[17] Zhao X, Li X, Zhang S, *et al.* A three-dimensional sponge of graphene nanoribbons crosslinked by Fe_3O_4 nanoparticles for Li^+ storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 23592-23599.

[18] Li K, Qin R, Xiong Y, *et al.* MOF-derived octahedral-shaped Fe_3O_4@C composites for lithium storage[J]. Journal of Electronic Materials, 2023,52: 3311-3320.

[19] Pan Y, Zeng W, Li L, *et al.* Surfactant assisted, one-step synthesis of Fe_3O_4 nanospheres and further modified Fe_3O_4/C with excellent lithium storage performance[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 810: 248-254.

[20] Zhang Q, Zhou Y, Xu F, *et al.* Topochemical synthesis of 2D carbon hybrids through self-boosting catalytic carbonization of a metal-polymer framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57: 16436-41.

[21] Chu Y, Guo L, Xi B, *et al*. Embedding MnO@Mn_3O_4 nanoparticles in an N-doped-carbon framework derived from Mn-organic clusters for efficient lithium storage[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1704244.

[22] Zhu S, Li J, Deng X, *et al.* Ultrathin-nanosheet-induced synthesis of 3D transition metal oxides networks for lithium ion battery anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1605017.

[23] Sun H, Xin G, Hu T, *et al.* High-rate lithiation-induced reactivation of mesoporous hollow spheres for long-lived lithium-ion batteries[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4526.

Preparation of Waxberry-Like Carbon-Coated Fe_3O_4 Composites and Exploration on Performance of Lithium-ion Battery Anode

Zhen Wu[1], Xiang Wang[2], Shuangshuang Wang[2], Yanzhen Yin[2], Xingtang Liang[2], Binbin Zhang[2]
Rong Huang[2], Tiantian Yi[2], Shiting Zhu[2], Zilin Qin[2], Zirun Chen[2]
(*1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;*
2. Guangxi Key Laboratory of Green Chemical Materials and Safety Technology,
Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China)

ABSTRACT: Fe_3O_4 is considered as potential anode material for lithium-ion batteries with excellent lithium storage performance, but there are still issues of poor conductivity and volume expansion during charging and discharging. In this paper, L-arginine, p-phenylenediamine, and iron(III) nitrate nonahydrate were used as raw materials to synthesize iron-doped L-arginine polymer (W-Fe_3O_4@NC precursor) through solvent thermal reaction. Subsequently, the waxberry-like carbon-coated Fe_3O_4 composite (W-Fe_3O_4@NC) was prepared by carbonization of the W-Fe_3O_4@NC precursor. The morphology, surface chemical structure, porosity, and electrochemical performance as lithium-ion battery anode of W-Fe_3O_4@NC were characterized. Benefit from the unique waxberry-like shape, beneficial nitrogen doped, highly dispersed Fe_3O_4 nanoparticles, and uniform carbon coating, the specific capacity of W-Fe_3O_4@NC reaches to 815.1 mAh/g after 800 cycles at a current density of 1 A/g and still remains 232 mAh/g at a current density of 5 A/g, which surpass those of NC and commercial Fe_3O_4 nanoparticles, demonstrating excellent cycling stability and rate performance.

Keywords: L-arginine polymer; Fe_3O_4; waxberry-like; lithium-ion batteries; anode material