

# 石墨烯/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料合成工艺的研究进展

李金洞, 梁艳荷, 吕婧沄, 柴一明, 李思南\*

辽宁科技学院冶金工程学院, 辽宁 本溪  
Email: [lisinan1987@qq.com](mailto:lisinan1987@qq.com)

收稿日期: 2020年8月3日; 录用日期: 2020年8月14日; 发布日期: 2020年8月21日

## 摘要

赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)因其丰富的自然资源、低廉的成本和环境友好性而备受关注。然而,与大多数过渡金属氧化物类似,这种材料存在导电性低和结构稳定性差等问题。石墨烯具有优异的机械性能、导电性和化学稳定性,石墨烯/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的网络结构提供了存储位置和导电框架,石墨烯和 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间强的结合作用能够缓冲 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的体积变化,保证了电荷传输和结构稳定性。本文综述了获得分散均匀的0/1/2/3D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米结构与石墨烯纳米片的稳定复合材料的合成工艺。其中,3D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料倾向于形成以石墨烯为载体或包裹在石墨烯网络中的纳米复合结构。为电化学储能、催化等领域中石墨烯/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的可控制备工艺研究提供参考。

## 关键词

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 石墨烯, 复合材料

# The Research Progress of Synthesis Technology for Graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites

Jindong Li, Yanhe Liang, Jingyun Lv, Yiming Chai, Sinan Li\*

School of Metallurgy Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning  
Email: [lisinan1987@qq.com](mailto:lisinan1987@qq.com)

Received: Aug. 3<sup>rd</sup>, 2020; accepted: Aug. 14<sup>th</sup>, 2020; published: Aug. 21<sup>st</sup>, 2020

## Abstract

Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has attracted much attention due to its abundant resources, low cost and environmental friendliness. However, similar to most transition metal oxides, these materials have low conductivity and poor structural stability. Graphene has excellent mechanical properties, conductiv-

\*通讯作者。

ity and chemical stability. The network structures of graphene/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites provide storage location and conductive framework. The strong binding between graphene and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can buffer the volume change of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ensure the charge transfer and structural stability. In this paper, the synthesis of stable composites of 0/1/2/3D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures and graphene nanosheets was reviewed. Among them, 3D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials tend to form nanocomposites with graphene as carrier or wrapped in graphene networks. It provides a reference for the controllable preparation of graphene/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites in the fields of electrochemical energy storage, catalysis, etc.

## Keywords

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Graphene, Composites

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着现代社会的迅速发展,有限的化石燃料促使国际社会积极发展可再生能源技术。因此,急需对能源转换和存储技术进行深入研究。过渡金属氧化物材料因其优异的性能,被广泛应用于超级电容器、锂/钠离子电池以及催化领域的活性材料。其中,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料具有无毒、低成本、原料来源丰富、理论容量高等优点,近年来受到广泛关注[1] [2] [3]。然而,其电导率低、体积膨胀大以及团聚性强等缺陷,严重影响电化学性能。为改善Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的物理化学性能,方法之一是通过调节材料的维度和颗粒尺寸来实现。零维(0D)纳米结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通常指3个维度的尺寸都在0.1~100 nm呈现多面体、球形或近球形的纳米粒子;一维(1D)纳米结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通常指3个维度中有2个维度的尺寸在0.1~100 nm呈现棒或线状的纳米粒子;二维(2D)纳米结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通常指3个维度中有1个维度的尺寸在0.1~100 nm呈现片、板或盘的纳米粒子;三维(3D)纳米结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通常指由0D、1D、2D中的一种或多种基本结构单元组成的团簇或复合材料,包括纳米团簇、球体、立方体、空心纳米管。另一种方法则是通过与高导电性、高强韧性的材料进行复合来完成。其中,由于石墨烯具有独特的二维结构、高导电性、优良的机械性能和高比表面积,被广泛用作改善电极材料的电化学性能[4] [5] [6]。因此,将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与石墨烯结合能够形成三维导电网络,改善了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极材料的导电,针对石墨烯与不同空间维度的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料合成工艺的综述研究较少。本文主要介绍石墨烯与不同形貌 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的合成方法及其面临的挑战。

## 2. 石墨烯/0D $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米结构

零维(0D)结构通常指的是呈多面体或近球形的纳米粒子,在石墨烯/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料中,将 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子锚定在石墨烯表面主要有两种合成方法。一种是一步法,通过简单的水/溶剂热法,在180°C下保温12小时直接制备 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子/石墨烯复合材料[7] [8]。另一种是两步法,首先获得Fe(OH)<sub>3</sub> [9]或FeOOH [10]纳米颗粒前驱体,然后分别通过微波法或退火工艺最终获得 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合材料。与其它方法相比,水热法是制备 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/石墨烯复合材料最常用的方法,水热法又可以分为一步水热、两步水热和多步水热法。以氧化石墨烯(GO)和通过加热FeCl<sub>3</sub>溶液获得的Fe(OH)<sub>3</sub>溶胶为原料,以水合肼作为还原剂,均匀混合并在150°C下保温6小时,通过这种方法无需形核剂即可将Fe<sup>3+</sup>转化为 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,制备

过程如图 1 所示；然后经过多次洗涤干燥后，获得  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子/石墨烯复合材料[11]。该方法最终获得的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子直径约为 20~30 nm，被锚定在还原氧化石墨烯(rGO)片表面。与水热法合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子不同，另一种方法是首先将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的混合物在 200℃ 保温 18 小时，然后，将获得的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子加入到去离子水中，在 180℃ 下热处理 8 小时[12]。与水热法的机理相似，溶剂热法也常用于纳米粒子及其石墨烯复合材料的制备，该方法制备获得的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的粒径和形貌更加均匀[8]。氧化石墨烯纳米片通过  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用相互连接，并自组装形成 3 维网络状水凝胶。再经过加压和退火处理后，孔洞部分收缩，形成分层多孔结构。有许多方法可以得到均匀分散的纳米粒子，例如，将溶液混合的速度降至足够缓慢，使  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀更容易，从而增大形核率并改善分散性[13]；另一种方法是引入像 PVP 这样的分散剂[12]。溶液的 pH 值对产物的形态有一定的影响，为了调节溶液的 pH 至 10，由于  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  往往水解为  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{OH}^-$ ，通常加入氨水和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  进行调节[14]。由于石墨烯的边缘或褶皱处含氧官能团的存在，这些粒子通常固定在石墨烯的上述区域。因此，在合成石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合材料时，首先得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子，然后均匀附着在石墨烯薄片表面，表现出良好的分散。值得注意的是，通过这种方法获得的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米离子，通常不能观察到明显聚集或游离的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

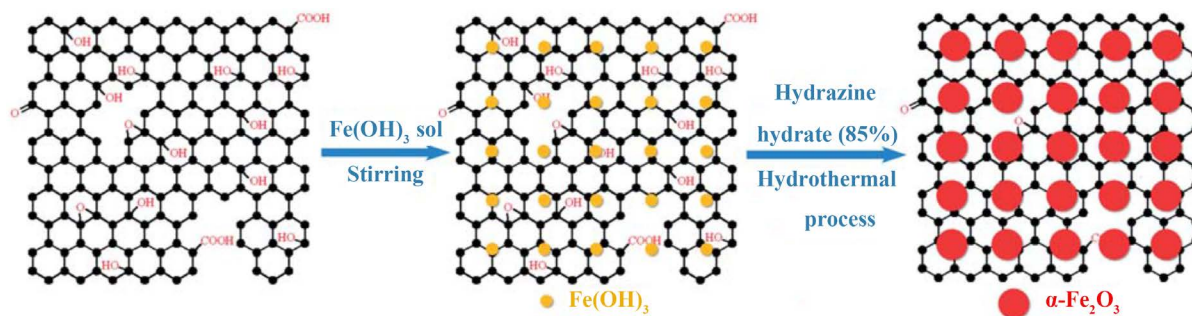
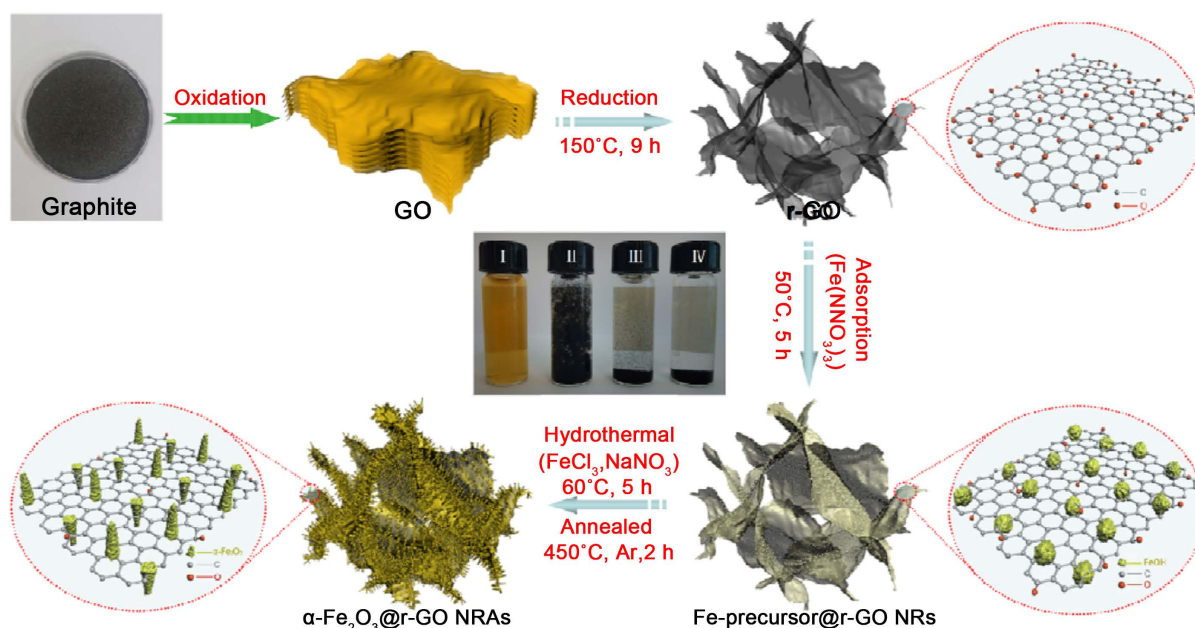


Figure 1. Schematic diagram for the growth process of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  composite [11]

图 1.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  复合材料的生长过程示意图[11]

### 3. 石墨烯/1D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米结构

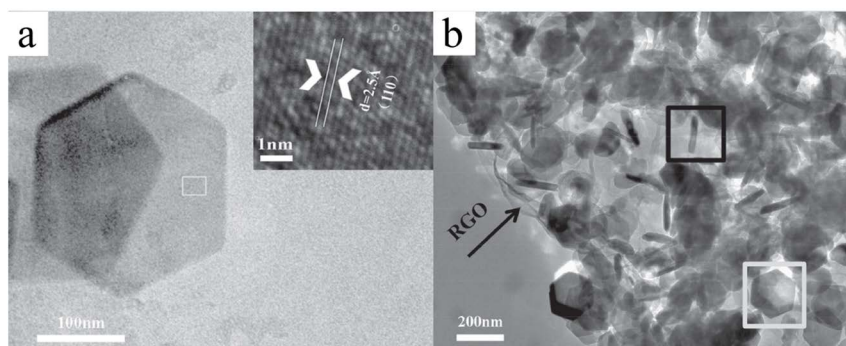
已有研究将一维(1D)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒均匀分布在 GO 纳米片表面，合成出石墨烯/1D  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米复合材料， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒没有出现明显的聚集和游离现象[15]。该方法是通过将  $\text{Fe}^{3+}$  离子锚定在氧化石墨烯表面或插入到层间，经过原位形核生长成为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒。尽管氧化石墨烯纳米片表面挂载了大量的纳米棒，但纳米片仍保持平整，没有出现褶皱或卷曲。已有研究阐明了合成氧化石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒复合材料中水解反应机理[16]。经过水解后， $\text{FeCl}_3$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{FeOOH}$ ，然后经过退火保温得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这些  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒都均匀地沉积在石墨烯薄片上，尽管这种方法具有制备方法简便、粒度均匀、成本低廉、收率高、无残留杂质以及较低的分解温度等优点，然而存在一些问题：1) 对氧化石墨烯薄片上粒子的大小、位置和分布不能得到有效控制；2) 水悬浮液中复合材料的团聚沉淀不利于均匀分散；3)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的形貌对  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度敏感，需要准确控制。由于  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{NaNO}_3$  在溶液中的配位效应， $\text{FeCl}_3$  的浓度影响最终产物的形态。种子辅助水热法(seed-assisted hydrothermal)能够有效改善  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的分散性，合成过程如图 2 所示[17]。利用 rGO 表面与前驱体晶核间静电作用，在 rGO 表面得到铁前驱体晶体“种子”。由于 rGO 表面存在大量且分散亲水性官能团，GO 或 rGO 之间的分散良好且稳定。在形成含铁前驱体(Fe-precursor)种子的过程中，几乎所有的 Fe-precursor@rGO 纳米粒子进行自组装，并在顶部留下透明溶液。



**Figure 2.** Schematic illustration of the fabrication process for  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanorod arrays on reduced graphene oxide nanosheets [17]  
**图 2.** rGO 表面  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /纳米棒阵列制备工艺示意图[17]

#### 4. 石墨烯/2D $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米结构

除上述 0D 和 1D  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结构外, 2D  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结构(纳米片/板[18]、纳米盘[19]等)也可以与石墨烯结合。大多数石墨烯/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米片利用  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$  等铁无机盐作为铁源, 通过水热法合成获得。Han 等[20]采用水热法合成出六边形片状  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (见图 3(a))及其石墨烯复合材料(见图 3(b))。从图 3 中可以明显看到轮廓清晰的六边形  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米片, 石墨烯/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中纳米片呈现水平或随机排列在氧化石墨烯纳米



**Figure 3.** TEM images of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hexagonal nanoplates and  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /GO composites [20]. (a) TEM and HRTEM images of single hexagonal  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoplate; (b) TEM image of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /GO composites

**图 3.** 六边形  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米片及其氧化石墨烯复合物的 TEM 图像[20]: (a)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 TEM 及 HRTEM 图像; (b)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /GO 的 TEM 图像

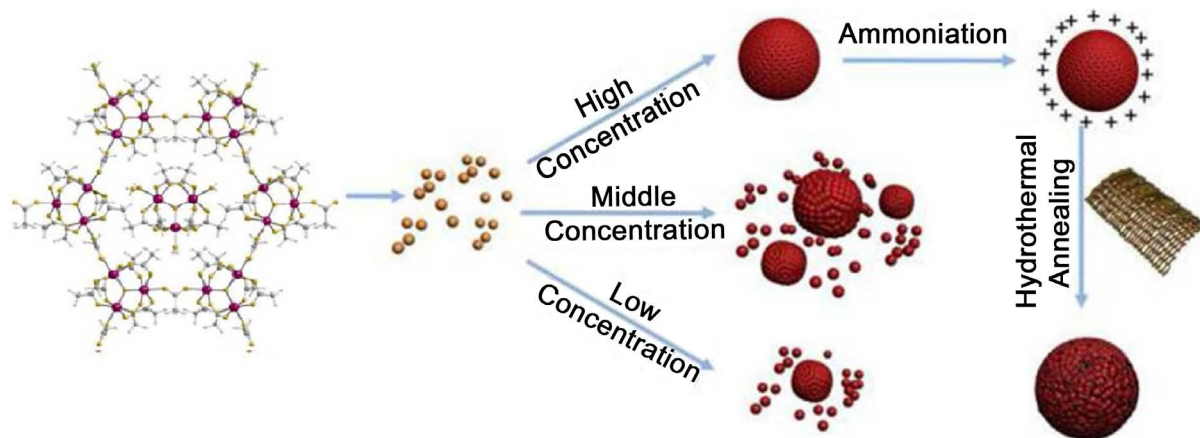
片表面。 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米片的合成机理如下: 首先, 将  $\text{FeCl}_3$  中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子还原成  $\text{Fe}^{2+}$  离子; 然后,  $\text{Fe}^{2+}$  离子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\text{Fe}^{3+}$  离子和羟自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 这些自由基可以再生来竞争  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环, 从而形成更强的氧化剂 $\cdot\text{OH}$ ; 溶液中的醋酸钠能与赤铁矿纳米晶进行配位, 醋酸钠的浓度对  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的最终结构的影响较大, 这是由于醋酸钠能够抑制纳米晶体沿特定方向生长, 进而促进纳米晶体沿生长成为平面结构。Liu

等[21]通过将  $\text{FeSO}_4$  和氧化石墨烯在水-甘油醇溶液中混合, 采用水热法制备出  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米片嵌入石墨烯网络中的复合材料。通过这种合成方法, 甘油和  $\text{Fe}^{2+}$  离子能够共同将氧化石墨烯还原成 rGO, 薄的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米片能够分散在石墨烯网络中, 并与石墨烯紧密相连。上述附载结构主要是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米片锚定在石墨烯薄片表面上。Wang 等[22]采用 7,7,8,8-四氰基二甲烷阴离子( $\text{TCNQ}^-$ )辅助的合成方法, 在 N 掺杂石墨烯层间获得了六方纳米薄片的“夹心”结构。他们认为  $\text{TCNQ}^-$  的铰链框架不仅可以保证  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  形成六边形纳米片, 还能够为氮掺杂石墨烯提供氮源。以石墨烯层间作为反应室, 在这些层间发生无封端配体介导反应促使  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶核在石墨烯层间生长, 从而形成三明治结构。水热反应的温度、时间、反应物的浓度和官能团种类等因素都会对产物的形貌产生影响。通常为获得晶粒更细小的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 需要减少反应时间, 使纳米晶体快速合成, 而随着反应时间的增加, 所获得的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶粒逐渐长大。最后在石墨烯层间形成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  六方纳米片并稳定下来。

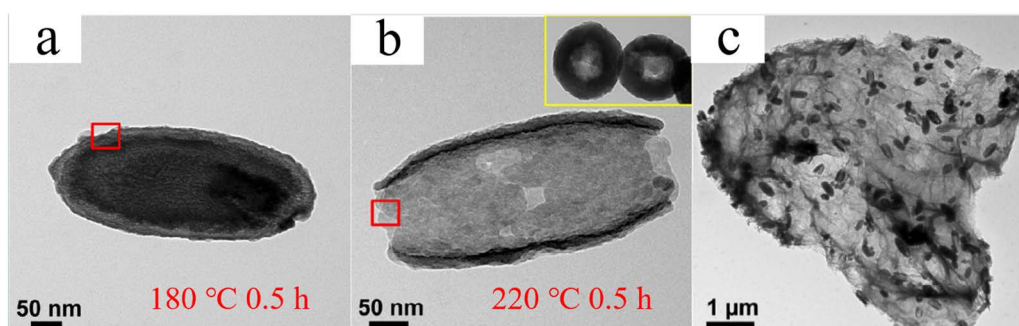
## 5. 石墨烯/3D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米结构

3D  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  包括纳米团簇[23]、球体[24]、立方体[25]、空心纳米管(hollow nanobarrels, HNBs [26])等结构。Wang 等[23]合成了氧化石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米团簇复合材料, 首先将  $\text{FeCl}_3$  溶液加入到的两亲性的 3-(三唑基)-聚乙二醇(tris-trz-PEG)配体水溶液中进行还原。他们指出 tris-trz-PEG 配体能够利用配体超分子结构间相互作用来保证  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在氧化石墨烯表面的形成和定量沉积[23]。Li 等[24]通过氨化和水热处理合成了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  球及其与石墨烯的复合材料。如图 4 所示, 将星形的聚合铁(III)醋酸盐溶液经  $200^\circ\text{C}$  保温后作为前驱体, 最终产物为球形, 随着前驱体浓度的增加, 分离得到的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子较少, 形成了较多的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米聚集体, 且颗粒更加均匀[24]。Zhang 等[25]采用水热法制备了 rGO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  立方体复合材料, 该方法是通过将六亚甲基四胺和  $\text{FeCl}_3$  的乙醇溶液与氧化石墨烯溶液混合, 经过热处理和洗涤后获得最终产物。Lee 等[26]采用微波辅助水热法制备了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ HNBs/rGO 复合材料, 该方法以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  作为表面活性剂, 在  $180^\circ\text{C}$  和  $220^\circ\text{C}$  下保温 0.5 小时分别获得两端封闭(见图 5(a))和开口的空心纳米管(见图 5(b)), 其结构明显与  $180^\circ\text{C}$  下保温 0.5 小时的(中空封闭)纳米粒子不同。而当引入石墨烯后, 经过  $220^\circ\text{C}$  热处理 0.5 小时, 通过水热反应获得  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ HNBs 均匀附载于 rGO 表面(见图 5(c))。Liu 等[27]采用水热法制备了石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  十四面体复合材料, 平均粒径约为 700 nm, 尺寸分布广泛而均匀。Cheng 等[28]采用水热法在 N 掺杂石墨烯表面附载了空心  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管, 首先将 20 mg N 掺杂石墨烯和 0.4 mmol 的空心  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管分散在 40ml 的去离子水中; 然后在  $180^\circ\text{C}$  保温 24 小时对分散体进行水处理, 待溶液冷却后, 冲洗沉淀并获得 N 掺杂石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管复合材料。Li 等人[29]以氧化石墨烯作为模板剂制备了氧化石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合材料, 当氧化石墨烯作为硬模板剂时, 起到成核前体作用; 作为软模板时, 能够控制这些纳米粒子的致密化, 使其生长为微球形。这些微球由更细小的纳米晶体和一层薄石墨烯组成。Xiao 等[30]采用一步水热法合成出  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO 气凝胶(见图 6(a)), 该方法利用  $\text{Fe}^{3+}$  离子与氧化石墨烯(GO)中含氧官能团静电结合作用, 将  $\text{FeCl}_3$  和 GO 的混合物加热到  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  离子水解生成  $\text{FeO}(\text{OH})/\text{GO}$  复合物。采用  $\text{FeO}(\text{OH})$  修饰的 GO 纳米片作为基元, 经水热反应自组装成 GO 纳米片三维网络结构。 $\text{FeO}(\text{OH})$  和 GO 分别转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 rGO。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO 复合材料还可以通过一步溶剂热法获得(图 6(b)) [31], 与水热法相似, 该方法利用  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子与 GO 的静电结合作用, 当加入氨水时, 能够原位获得  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  晶体, 溶剂热反应过程中,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和 GO 在甲醇溶剂中分别转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 rGO。

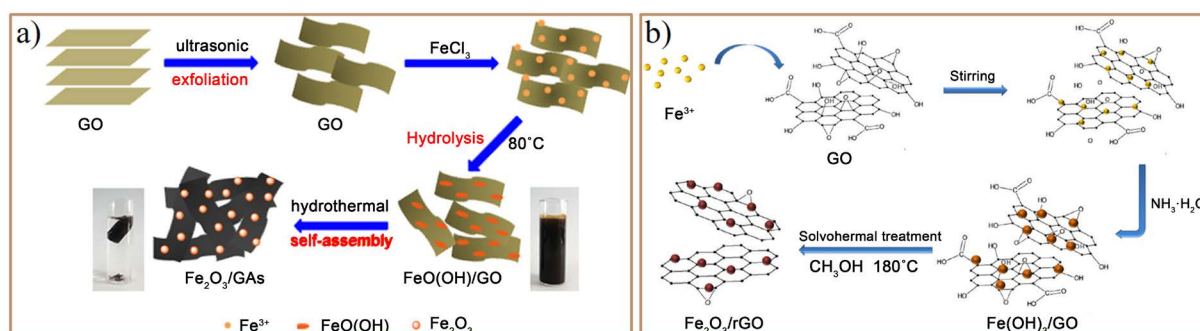
如上所述, 水热/溶剂热法是最常用的制备石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  二元纳米复合材料的方法。水热/溶剂热法不仅能够将  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与石墨烯结合, 也能够将含铁前体/石墨烯复合材料转化为石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合材料。



**Figure 4.** Schematic illustration of the synthesis of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoaggregates and their composite with reduced graphene oxides [24]  
**图 4.**  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米聚集体的合成及其与还原氧化石墨烯物的复合示意图[24]



**Figure 5.** TEM images [26] of (a)  $\alpha$ -nano-particles, (b) inset and top views of the  $\alpha$ -HNBs, and (c)  $\alpha$ -HNBs on reduced graphene ( $\alpha$ -HNBs/rGO)  
**图 5.** TEM 图像[26]: (a)  $\alpha$ -纳米颗粒; (b)  $\alpha$ -HNBs 内部及俯视图; (c)  $\alpha$ -HNBs/rGO



**Figure 6.** Schematic illustrations of the synthesis route to 3D  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  by different methods: (a) hydrothermal treatment [30]; (b) solvothermal treatment [31]  
**图 6.** 不同方法获得的 3D  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  结构合成反应过程示意图: (a) 水热反应[30]; (b) 溶剂热反应[31]

## 6. 总结与展望

由于  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形貌在很大程度上决定了石墨烯/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的整体结构, 因此本文用  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的几何维度来对其进行分类。不难发现, 利用氧化石墨烯(GO)或还原氧化石墨烯(rGO)表面官能团对  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的强静电结合作用, 采用水热或溶剂热法, 通过调节反应温度、时间、反应物浓度和添加剂种类, 能够制备获得分散均匀的 0/1/2/3D  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米结构与石墨烯纳米片的稳定复合产物。其中,

3D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料倾向于形成以石墨烯为载体或包裹在石墨烯网络中的纳米复合结构。因此, 具有可控结构的石墨烯/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料能够广泛应用于电化学储能、催化等各个领域。

石墨烯/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的发展方向有如下 3 个方面: 1) 合成工艺需要进一步优化, 避免因反应条件过于敏感导致的尺寸、形貌不均匀问题; 2) 达到石墨烯/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的形貌的可控制备, 这是提高其电化学性能的关键; 3) 探索能够有效抑制  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在石墨烯表面聚集的方法。

## 基金项目

本项目由辽宁科技学院大学生创新创业项目(202011430077)、辽宁省教育厅自然科学类青年项目(L2019lkyqn-03)、辽宁省科技厅博士启动基金(2020-BS-230)资助。

## 参考文献

- [1] 鲁秀国, 黄林长, 杨凌焱, 等. 纳米氧化铁制备方法的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(4): 741-743, 748.
- [2] 曾晖, 王强, 王康平, 等. 转化型过渡金属氧化物负极材料的研究进展[J]. 电池工业, 2014(2): 91-96.
- [3] 陈欣, 张乃庆, 孙克宁. 锂离子电池 3d 过渡金属氧化物负极微/纳米材料[J]. 化学进展, 2011, 23(10): 2045-2054.
- [4] 陈坚, 徐晖. 石墨烯及其纳米复合材料作为锂离子电池负极的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(9): 36-44.
- [5] Wu, Z., Zhou, G., Yin, L., et al. (2012) Graphene/Metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage. *Nano Energy*, **1**, 107-131. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.001>
- [6] Yi, X., Ran, L., Ruosong, C., Jing, W. and Lan, X. (2018) 3D Architected Graphene/Metal Oxide Hybrids for Gas Sensors: A Review. *Sensors*, **18**, 1456. <https://doi.org/10.3390/s18051456>
- [7] Hu, T., Chu, X., Gao, F., et al. (2016) Trimethylamine Sensing Properties of Graphene Quantum Dots/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. *Journal of Solid State Chemistry*, **237**, 284-291. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.037>
- [8] Zhang, H., Gao, Q., Yang, K., et al. (2015) Solvothermally Induced  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Graphene Nanocomposites with Ultrahigh Capacitance and Excellent Rate Capability for Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 22005-22011. <https://doi.org/10.1039/C5TA06668A>
- [9] Zhu, S., Chen, M., Ren, W., et al. (2015) Microwave Assisted Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Reduced Graphene Oxide as Anode Material for High Performance Lithium Ion Batteries. *New Journal of Chemistry*, **39**, 7923-7931. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01480H>
- [10] Yang, S., Song, X., Zhang, P., et al. (2014) Heating-Rate-Induced Porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Controllable Pore Size and Crystallinity Grown on Graphene for Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 75-79. <https://doi.org/10.1021/am507910f>
- [11] Du, M., Xu, C., Sun, J., et al. (2013) Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles from Fe(OH)<sub>3</sub> Sol and Their Composite with Reduced Graphene Oxide for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7154. <https://doi.org/10.1039/c3ta00183k>
- [12] Zhang, L., Bao, Z., Yu, X., et al. (2016) Rational Design of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Reduced Graphene Oxide Composites: Rapid Detection and Effective Removal of Organic Pollutants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 6431-6438. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11292>
- [13] Tian, Z., Dai, J., Li, J., et al. (2016) Tailored Fabrication of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Excellent Electromagnetic Absorption Property. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 12590-12601. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13770>
- [14] Jia, X., Lian, D., Shi, B., et al. (2017) Facile Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Graphene Oxide Nanocomposites for Enhanced Gas-Sensing Performance to Ethanol. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 12070-12079. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7019-y>
- [15] Song, H.-J., Jia, X.-H., Li, N., et al. (2012) Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod/Graphene Oxide Composites and Their Tribological Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 895-902. <https://doi.org/10.1039/C1JM13740A>
- [16] Song, H.-J., Zhang, X.-Q., Jia, X.-H., et al. (2014) Hydrolysis Precipitation Synthesis of Monodisperse  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods/Graphene Oxide Nanocomposites. *Applied Physics A*, **116**, 33-38. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8452-x>
- [17] Kong, D., Cheng, C., Wang, Y., et al. (2016) Seed-Assisted Growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod Arrays on Reduced Graphene Oxide: A Superior Anode for High-Performance Li-Ion and Na-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 11800-11811. <https://doi.org/10.1039/C6TA04370D>

- [18] Zhu, S., Zou, X., Zhou, Y., *et al.* (2018) Hydrothermal Synthesis of Graphene-Encapsulated 2D Circular Nanoplates of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> towards Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **775**, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.085>
- [19] Qu, J., Yin, Y.-X., Wang, Y.-Q., *et al.* (2013) Layer Structured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanodisk/Reduced Graphene Oxide Composites as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 3932-3936. <https://doi.org/10.1021/am400670d>
- [20] Han, S., Hu, L., Liang, Z., *et al.* (2014) One-Step Hydrothermal Synthesis of 2D Hexagonal Nanoplates of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Graphene Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Advanced Functional Materials*, **24**, 5719-5727. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401279>
- [21] Liu, S., Chen, Z., Xie, K., *et al.* (2014) A Facile One-Step Hydrothermal Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoplates Imbedded in Graphene Networks with High-Rate Lithium Storage and Long Cycle Life. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 13942-13948. <https://doi.org/10.1039/C4TA03152K>
- [22] Wang, X., Tian, W., Liu, D., *et al.* (2013) Unusual Formation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hexagonal Nanoplatelets in N-Doped Sandwiched Graphene Chamber for High-Performance Lithium-Ions Batteries. *Nano Energy*, **2**, 257-267. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.004>
- [23] Wang, C., Salmon, L., Ciganda, R., *et al.* (2017) An Efficient Parts-per-Million  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocluster/Graphene Oxide Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions and 4-Nitrophenol Reduction in Aqueous Solution. *Chemical Communications*, **53**, 644-646. <https://doi.org/10.1039/C6CC08401J>
- [24] Li, X., Ma, Y., Qin, L., *et al.* (2015) A Bottom-Up Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoaggregates and Their Composites with Graphene as High Performance Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2158-2165. <https://doi.org/10.1039/C4TA05420B>
- [25] Zhang, B., Liu, J., Cui, X., *et al.* (2017) Enhanced Gas Sensing Properties to Acetone Vapor Achieved by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Ameliorated with Reduced Graphene Oxide Sheets. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **241**, 904-914. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.023>
- [26] Lee, K.S., Park, S., Lee, W., *et al.* (2016) Hollow Nanobarrels of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Reduced Graphene Oxide as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 2027-2034. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10342>
- [27] Liu, S., Zheng, L., Yu, P., *et al.* (2016) Novel Composites of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tetraikadecahedron and Graphene Oxide as an Effective Photoelectrode with Enhanced Photocurrent Performances. *Advanced Functional Materials*, **26**, 3331-3339. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505554>
- [28] Cheng, T., Li, W., Yu, B., *et al.* (2017) Facile Synthesis of Hollow Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes on Nitrogen-Doped Graphene and Their Electrochemical Performances. *Ionics*, **23**, 3203-3210. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2123-9>
- [29] Li, Z., Kong, D., Zhou, G., *et al.* (2017) Twin-Functional Graphene Oxide: Compacting with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into a High Volumetric Capacity Anode for Lithium Ion Battery. *Energy Storage Materials*, **6**, 98-103. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.09.005>
- [30] Xiao, L., Wu, D., Han, S., *et al.* (2013) Self-Assembled Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Graphene Aerogel with High Lithium Storage Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 3764-3769. <https://doi.org/10.1021/am400387t>
- [31] Li, T., Qin, A., Yang, L., *et al.* (2017) *In Situ* Grown Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystallites on Reduced Graphene Oxide Nanosheets as High Performance Conversion Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 19900-19907. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04407>