

钠离子电池用多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球负极材料的制备与电化学性能

梁 芃, 汪长安

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 随着大规模储能领域的发展, 钠离子电池逐渐得到了更多的关注, 其中氧化铁负极材料具有成本低、无毒性和高理论容量的优点。采用水热法和牺牲模板法制备了多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球。结果表明, 这种材料作为钠离子电池负极, 展示出良好的电化学性能, 在循环过程中, 其独特的结构可以适应大体积变化并促进电子和电解液的交换。在 50 mA/g 的电流密度下, 首次放电比容量达到 520 mAh/g。由于合成技术简单, 性能优异, 多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球在钠离子电池负极材料方面有巨大的应用潜力。

关键词: 储能材料; 钠离子电池; Fe_2O_3 ; 多孔结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-190-05

近几十年来, 锂离子电池由于其高能量密度, 长循环寿命和环保的特点, 已经作为电化学能量储存器件被广泛地应用在移动电话、数码相机和手提电脑中。然而, 考虑到锂的成本、安全性和储量, 可能会阻碍锂离子电池的大规模应用^[1,2]。由于金属钠巨大的储量和低廉的成本(自然界中含量第 4 大元素), 钠离子电池已经在能源和环境领域受到更多关注^[3,4]。虽然近些年的研究主要集中于正极材料, 但是碳基负极材料也逐渐被开始关注, 尽管这些研究者证明了碳基材料的可行性, 但是其循环稳定性通常很差, 而且充电和放电倍率也十分不尽人意。近些年仍然很少有报道在钠离子电池应用中令人满意的负极材料^[5,6]。其中主要限制钠离子电池广泛应用的原因可能是钠离子相比于锂离子的半径太大而导致其动力学较差。

在可能替代的负极材料中, Fe_2O_3 因为它的高理论容量、低成本、无毒性和高耐腐蚀的特性, 已经被认为是锂离子电池较有希望的负极材料^[7-9]。尽管有以上提到的优点, 但是很少有关于它在钠离子电池中应用的报道。其中需要关注的问题是: 在每次循环中重复的嵌钠/脱钠反应可能造成剧烈的体积变化, 形成的金属纳米晶粒可能使负极材料粉化。另外, 由于体积变化导致颗粒团聚而造成的离子扩散动力学的放缓和增大的内阻使得 Fe_2O_3 负极发生快速的容量衰竭^[10-12]。为了克服这些问题, 有 2 个主要方法可以使

用: 降低 Fe_2O_3 颗粒的尺寸以及构建更多颗粒中开放的孔道^[13-15]。

在本研究中, 通过使用经 NaOH 表面改性的碳球做模板合成了多孔 Fe_2O_3 纳米球, 该球由极小的纳米颗粒和密集的孔道组成, 在充电和放电过程中, 其开放的通道和纳米尺寸的颗粒减少了体积变化带来的膨胀和收缩以及颗粒的团聚。这个多孔的形貌也有利于负极材料和电解液之间更好的浸润和接触, 并且为钠离子提供更容易通过的通道和加快电子的转移, 进而提高了钠离子电池的储钠能力。由于这个独特的多孔结构, 所制备的 Fe_2O_3 作为钠离子电池的负极材料展现出良好的电化学性能。

1 实验

原料 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH, 以及 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为分析纯。制备方法如下: (1) 碳球模板制备: 180 mL 去离子水溶解 18 g 葡萄糖, 混合并搅拌 30 min。将上述溶液转移到不锈钢反应釜中并在鼓风干燥箱中 180 °C 加热 9 h。(2) 碳球表面改性: 取 0.1 g 研磨好的碳球分散于 30 mL、1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 在 80 °C 下搅拌 4 h。随后将真空抽滤得到的沉淀用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍, 在 70 °C 下干燥 6 h。(3) 多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球制备: 将表面改性的碳球研磨充分后, 分散在 30 mL 无水乙醇中, 称量 5 g 氯化

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51572145)

作者简介: 梁 芃, 男, 1993 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62785645

铁溶于 30 mL 的去离子水中, 磁力搅拌至完全溶解。将上述 2 种溶液混合并在 80 °C 中恒温搅拌 9 h。将溶液抽滤得到沉淀, 并用无水乙醇清洗 3 遍, 随后在 70 °C 下干燥 6 h。最后, 将该黑色粉末样品转移到马弗炉中, 升温速率为 1 °C/min, 不同温度热处理后得到棕红色粉末。

采用 Bruker-D8 Advance Da Vinci X 射线衍射仪 Cu K α , $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 40 mA, 40 kV, 步长 0.02°, $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 进行物相分析; 采用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜 (MERLIN Compact, ZEISS, German) 和 JEM-2010F 型透射电子显微镜 (日本电子株式会社 JEOL) 对样品微观形貌进行表征。

以金属 Na 为对电极和测试电极, 组装成半电池进行测试。将活性物质、Super P 和 PVDF 以 8:1:1 的比例混合, 使 PVDF 溶于 NMP 中得到浆料, 并以 1000 r/min 的速率磁力搅拌 12 h。将浆料涂覆在铜箔表面, 然后在 60 °C 下真空干燥箱烘 10 h, 制成负极片。在氩气手套操作箱中组装成纽扣电池。电解液使用 1 mol NaClO_4 溶解在添加了 5.0% FEC 的碳酸二甲酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 以 1:1 混合的溶剂中。隔膜使用玻璃纤维隔膜。电化学性能在蓝电 LAND CT2001A 仪器上测试, 电压区间为 0.01~2.5 V。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 1 为分别在 300 和 500 °C 热处理 2 h 后得到的多孔 α - Fe_2O_3 纳米球的 XRD 图谱。从图中可以看出, 未进行热处理的样品, XRD 图谱呈现出馒头峰的状态, 表明此时样品主要为非晶相。样品经 300 °C 热处理 2 h 后, 转化为结晶的 α - Fe_2O_3 (JCPDS No.33-0664), 随着热处理温度升高到 500 °C, 结晶程度随之升高。

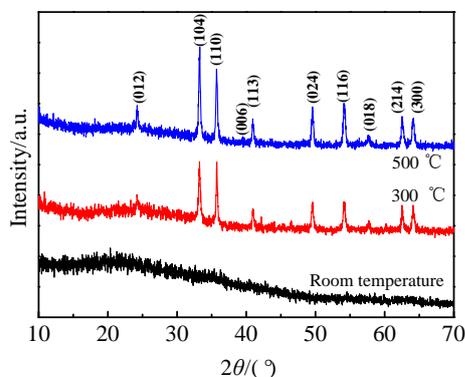


图 1 不同温度下热处理的多孔 α - Fe_2O_3 纳米球的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of porous α - Fe_2O_3 nanospheres heat-treated at different temperatures

且没有其它杂相, 证明该粉末为纯 α - Fe_2O_3 。

通过水热法制备的碳球的 SEM 照片如图 2 所示, 纳米碳球直径为 100~300 nm。证明此碳球为实心结构, 单分散性良好, 表面光滑, 整体上粒径分布均匀。

由于碳球是一个核壳结构, 由一个疏水性的芳香族内核和一个由高密集活性含氧官能团组成的亲水性外壳构成^[16]。Sun 证实了金属阳离子首先被吸附在亲水性壳表面, 然后与 -OH 根络合形成金属离子-OH 配合物^[17]。这种核壳结构的形成机理如下: (1) Fe^{3+} 被吸附在亲水性表面; (2) Fe^{3+} 与含氧团络合生成 Fe-O 键并沉淀成 Fe_2O_3 前驱体。图 3a 和 3b 展示出 $\text{C}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 和 TEM 微观图像。可以看出厚度为 60~70 nm 的氧化铁前驱体外壳包覆在碳球上, 形成 $\text{C}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 核壳结构。从图 3c 的 SEM 微观图像中可以看出在 300 °C 热处理后直径为 100~150 nm 的 Fe_2O_3 球, 纳米球均匀性较好, 且分布均匀。图 3d、3e 分别为 300 °C 热处理下 Fe_2O_3 球的 TEM 微观图像, 可以较为清晰的看到球体中分布的密集孔道。图 3f 的高分辨率 TEM 图像展示了一组具有 0.265 nm 空间平行条纹, 相应于晶态 α - Fe_2O_3 的 (012) 面 (JCPDS 编号 33-0664) 的 α - Fe_2O_3 晶格。

2.2 电化学性能表征

多孔 Fe_2O_3 纳米球在不同电流密度下 (50~200 mA/g) 的首次放电和充电曲线如图 4a 所示。截止电压在设定在 0.01~2.5 V (vs. Na^+/Na) 范围内。在电流密度为 50 mA/g 时, 放电容量达到 520 mAh/g。在放电过程中可以清晰的观察到扩展电压平台在大约 1.2 V (vs. Na^+/Na) 出现, 同时还可以看到在充电过程中一个不太清晰的平台在 1.4 V 时出现。这个平台对应 Fe^{3+} 和 Fe 之间的可逆转反应和同时 Na_2O 的形成, 其基于方程式 (1):

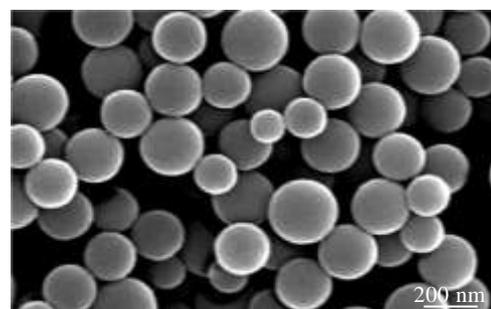
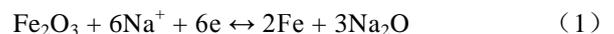


图 2 所制备的碳球 SEM 照片

Fig.2 SEM image of the as-prepared carbon nanospheres

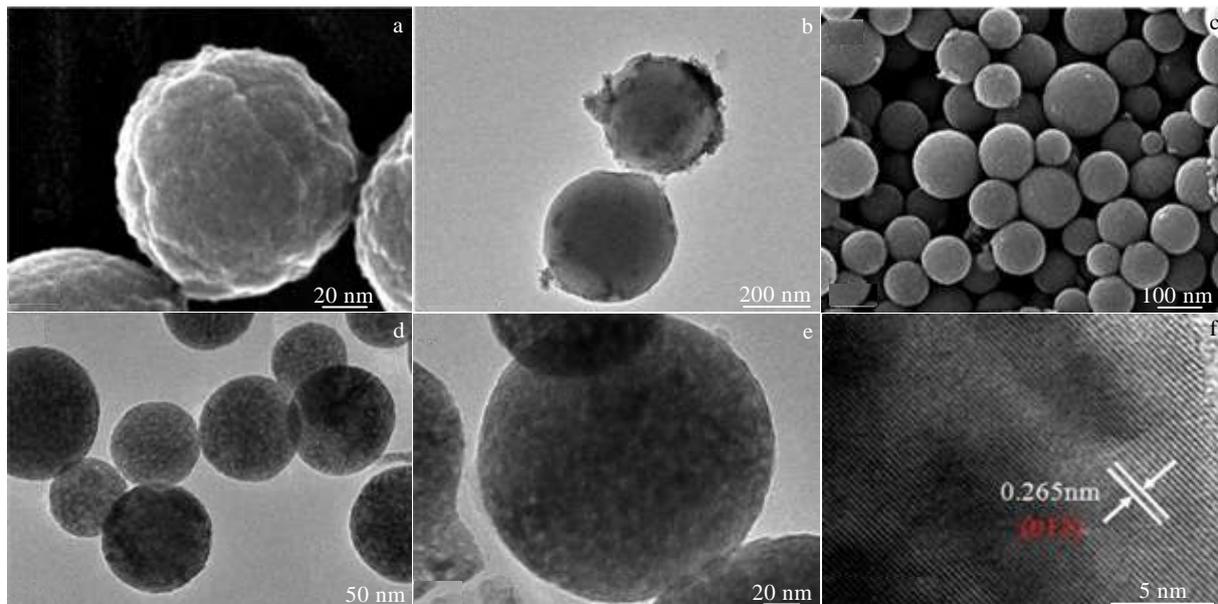


图 3 C@Fe₂O₃ 的 SEM 和 TEM 照片及 300 °C 下热处理的 Fe₂O₃ 球的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片
 Fig.3 SEM (a) and TEM (b) images of C@Fe₂O₃ spheres; SEM (c), TEM (d, e) and HRTEM (f) images of the Fe₂O₃ spheres obtained by 300 °C calcination

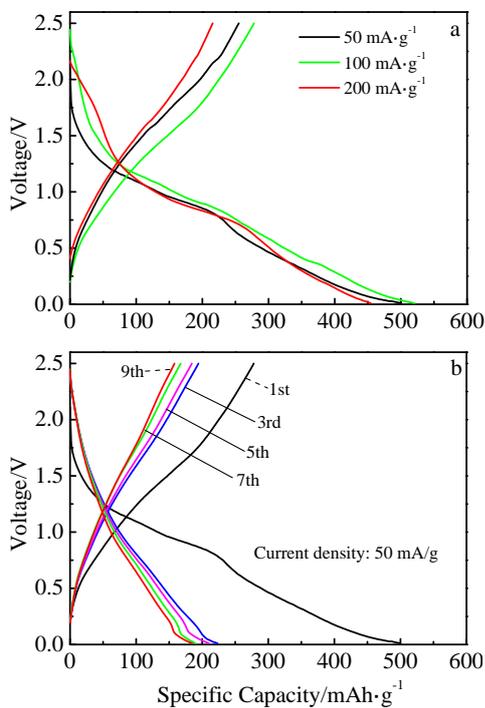


图 4 在 50、100 和 200 mA/g 电流密度下 300 °C 热处理的 Fe₂O₃ 球的循环性能和选定循环的充-放电曲线
 Fig.4 Cycling performance (a) and charge-discharge profiles at selected cycles (b) of Fe₂O₃ spheres calcinated at 300 °C cycled at current density of 50, 100, and 200 mA/g

随着电流密度的增加，容量逐渐衰退。甚至在达到 200 mA/g 电流密度时，仍然有 455 mAh/g 的放电容量。在不同电流密度下的充放电曲线形状和电势的差异相对较小，表明电化学反应的高可逆性。图 4b 显示了空心 Fe₂O₃ 纳米球在 50 mA/g 下的第 1 次、第 3 次、第 5 次、第 7 次和第 9 次的充电和放电曲线。可以看到，首次充电和放电容量尤其的高，并且前 2 个曲线后的容量衰竭不明显。原因是一些不可逆过程的发生 (SEI 膜的形成和阳离子嵌入多孔 Fe₂O₃ 纳米球的表面)。

图 5a 展示了不同温度下热处理的多孔 α -Fe₂O₃ 纳米球作为负极材料的钠离子电池在 50 mA/g 电流密度下的循环性能。在第 9 次循环后，在 50 mA/g 下 RT-Fe₂O₃ 仅保持在很低的容量，500 °C-Fe₂O₃ 也保持在较低的容量，但是 300 °C-Fe₂O₃ 在循环到第 9 次时具有 162 mAh/g 的容量远远高于其它 2 个样品，同时，在第 1 次循环后，其容量损失在相邻 2 个周期中也变得很小，表明该 300 °C-Fe₂O₃ 钠离子电池具备更高的可逆充电和放电能力。另外，图 5b 展示了 3 种钠离子电池在电流密度为 50 mA/g 下，充电和放电循环过程中库伦效率的变化曲线。从图中可以清楚的看出与 RT-Fe₂O₃ 和 500 °C-Fe₂O₃ 相比，300 °C-Fe₂O₃ 有着更高的库伦效率 (超过 90%)，证明 300 °C 下处理的多孔 α -Fe₂O₃ 纳米球具备更优异的电化学性能。

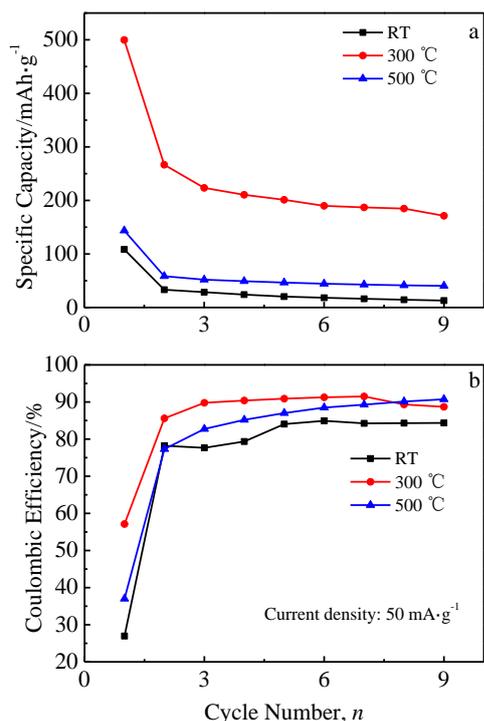


图5 不同热处理温度下得到的 Fe_2O_3 的循环性能和库伦效率
 Fig.5 Cycling performance (a) and Coulombic efficiency (b) of Fe_2O_3 calcinated at room temperature, 300 and 500 °C

3 结 论

1) 在 180 °C/9 h 水热条件下制备出碳纳米球, 使用模板法包覆铁盐前驱体后, 在 300 °C 下热处理得到这种独特结构的球形纳米材料, 其具有直径 100 nm 左右的微小尺寸, 在其内外部拥有密集均匀分布的孔道结构。同时, 热处理后的多孔球结晶良好均匀, 晶粒极小。这种独特的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球结构对于缓解充放电过程中产生的压力, 可以适应发生的巨大体积变化为阻止纳米颗粒团聚提供了更好的效果和作用。一定程度改善了在循环过程中电池内部电子和电解质的交换。

2) 300 °C 热处理的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球电极展示出在 50 mA/g 电流密度下, 首次放电容量达到 520 mAh/g; 在 200 mA/g 电流密度下, 放电容量达到 455 mAh/g。

3) 将所制备的材料与导电炭黑和 PVDF 混合研

磨后制备成电池电极, 作为钠离子电池负极使用时, 表现出了更好的循环性能、倍率性能和容量保持能力, 并能够适应在钠离子嵌入和脱嵌过程中产生的巨大的体积变化, 并阻止纳米颗粒的团聚。

4) 这种通过简单合成技术制备得到的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球材料拥有良好的电化学性能和物理性能, 使其有望作为未来可充电钠离子电池负极材料的优秀替代材料。

参考文献 References

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. *Science*[J], 2011, 334: 928
- [2] Pasta M, Wessells C D, Cui Y. *Nature Communications*[J], 2012, 3(4): 1149
- [3] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11 636
- [4] Ponrouch A, Goñi A R, Palacín M R. *Electrochemistry Communications*[J], 2013, 27(1): 85
- [5] Kim H, Park I, Seo D H *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134: 10 369
- [6] Wang W, Yu C, Liu Y. *J RSC Advances*[J], 2013, 3: 1041
- [7] Wang B, Chen J S. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2011, 133(43): 17 146
- [8] Zhao Y, Li J X, Ding Y H. *Chemical Communications*[J], 2011, 47(26): 7416
- [9] Zhang L, Wu H B. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(42): 17 388
- [10] Zhu X J, Zhu Y W, Murali S. *ACS Nano*[J], 2011, 5(4): 3333
- [11] Zhu J X, Lu Z Y. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(34): 12 770
- [12] Ye J, Zhang J, Wang F *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 113: 212
- [13] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(16): 2930
- [14] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S. *Nature*[J], 2000, 407(6803): 496
- [15] Liu J, Chen J S, Wei X. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(8): 998
- [16] Sevilla M, Fuertes A B. *Carbon*[J], 2009, 47(9): 2281
- [17] Sun X, Liu J, Li Y. *Chemistry-A European Journal*[J], 2006, 12(7): 2039

Preparation and Electrochemical Performance of Porous α -Fe₂O₃ Nanospheres Anode Materials for Na-Ion Batteries

Liang Peng, Wang Chang'an

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the development of large-scale energy storage, sodium-ion batteries have gradually received more attention. Iron oxide is cheap, with non-toxicity and high theoretical capacity which make it promising as the dominant anode material for commercial scale sodium storage. Porous α -Fe₂O₃ nanospheres were prepared by the simple hydrothermal method and carbon-template method. The nano-material exhibits high-rate capability and long-term cyclability when applied as an anode material for Na-ion batteries (SIBs). As a result, porous α -Fe₂O₃ nanospheres show an initial discharge specific capacity up to 520 mAh/g at a current density of 50 mA/g. Due to their simple synthesis technique and high electrochemical performance, porous α -Fe₂O₃ nanospheres have a great potential as anode materials for rechargeable SIBs. The unique structure of the porous α -Fe₂O₃ nanospheres offers a synergistic effect to alleviate stress, accommodate large volume change, and facilitate the transfer of electrons and electrolyte during prolonged cycling.

Key words: energy material; sodium ion batteries; Fe₂O₃; porous structure

Corresponding author: Wang Chang'an, Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62785488, E-mail: wangca@tsinghua.edu.cn