

基于锂离子半电池和全电池的碳包覆氧化铁复合材料的电化学性能研究

袁光辉¹, 耿敏¹, 丁欢², 张萍¹, 刘新运³, 张永光⁴

(1.安康学院 化学化工学院;新型材料研究中心;安康市铁铝基 & 锌基纳米材料工程技术研究中心, 陕西 安康 725000;2.重庆市计量质量检测研究院,重庆 401123;3.华秦储能技术有限公司, 陕西 安康 725000;4.河北工业大学 能源装备材料技术研究院,天津 300130)

摘要:采用水热法制备了碳包覆氧化铁($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$)复合材料,直径为 30~50 nm 的 Fe_2O_3 类球形颗粒表面有 8 nm 左右的碳包覆层。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料在锂离子电池中展现出了良好的电化学性能。在 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}//\text{Li}$ 半电池中, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 300 周后可逆放电比容量为 $730\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 全电池中, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 在电流为 50,100,200,400 和 $600\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的放电比容量分别为 1140,777,669,557 和 $451\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词:碳包覆;氧化铁;半电池;全电池;电化学性能

中图分类号:TM2

文献标志码:A

随着电动车等大型动力设备的快速发展,社会对循环性能更好、容量更大的锂离子电池需求也越来越高^[1-2]。负极材料是锂离子电池的重要组成部分,材料的组成、形貌对锂离子电池的电化学性能有着较大的影响。目前的锂离子电池多以石墨为负极材料,其较低的理论比容量($372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)限制了电池性能的提高^[3]。氧化铁(Fe_2O_3)的理论比容量高达 $1007\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,同时又具备价格低廉、无毒害等优点,是锂离子电池的热点候选负极材料之一^[4-5]。然而 Fe_2O_3 的导电性差、充放电过程中体积变化剧烈、材料结构易坍塌等缺点,限制了其在锂离子电池中的实际应用^[6-7]。

石墨烯、碳纳米管等碳材料具有导电性好、比表面积高、化学稳定性强等优点,经常被用于改善 Fe_2O_3 等金属氧化物的储锂性能。申日星等人^[8]制备了氧化铁和石墨烯复合材料并测试了其在锂离子电池中的电化学性能。在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 50 圈后复合材料的可逆容量保持在 $680\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。文献[9]制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 纳米纤维复合材料,纤维直径约 100 nm, Fe_2O_3 呈 20 nm 大小的米粒状, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的首次可逆放电容量达 $1956\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。文献[10]利用一步电弧放电法成功制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料,含 37% 碳纳米管(CNT)的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 复合材料首次可逆放电容量为 $972\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。尽管目前在碳材料改性氧化铁的电化学性能方面有一些研究,但复合材料的循环性能和倍率性能还有待进一步提高。此外,目前氧化铁复合材料的研究多是以锂片为对电极构建锂离子半电池,而在更加接近应用实际的锂离子全电池中的电化学性能研究很少。

本工作采用水热法分别制备了 Fe_2O_3 纳米颗粒及碳包覆纳米 Fe_2O_3 复合材料,以制备的材料为活性物质制作工作电极,以锂片和商业钴酸锂为对电极分别组装锂离子半电池和全电池,对循环性能、倍率性能等做一系列对比研究,重点探讨碳包覆层对 Fe_2O_3 材料电化学性能的影响。

收稿日期:2020-01-10;修回日期:2020-04-09.

基金项目:国家自然科学基金(21406052);陕西省科技厅面上项目基金(2019JM-229);陕西省留学人员科技活动择优资助项目(2019-37);安康市科技局工业攻关项目基金(2018AK01-12);国家级大学生创新创业训练计划项目(201911397006)。

作者简介(通信作者):袁光辉(1982-),男,河南睢县人,安康学院副教授,博士,主要从事锂电复合材料制备及电化学性能研究,E-mail:chem_yuan@163.com.

1 实验部分

1.1 材料制备

称取 0.610 g 九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)加入 20 mL 去离子水中,超声 1 h 形成溶液 1;称取 0.450 g 无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)加入 20 mL 去离子水中,超声 1 h 形成溶液 2.将溶液 2 缓慢加入到溶液 1 中,超声 30 min 后形成均一澄清溶液 3.随后将溶液 3 移至 50 mL 的聚四氟乙烯水热釜中,加盖旋紧,放入鼓风干燥箱中 200 °C 恒温 10 h 自然冷却至室温.取出水热产物依次用去离子水和无水乙醇离心、洗涤数次后,将样品放入真空干燥箱中在 80 °C 下真空干燥 10 h,得到暗黑色样品材料,记做 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$.同上述制备步骤,在不加入葡萄糖的条件下制备 Fe_2O_3 粉末样品作为对比,记做 Fe_2O_3 .

1.2 材料表征

采用 Bruker D8-ADVANCE X-射线衍射仪对材料的物相进行表征;采用 DSC-TGA SDT-Q600 热重分析仪对材料的组分含量进行热重分析;采用 FEI Quanta-400-ESEM-FEG 扫描电子显微镜对材料的表面形貌进行表征;采用 FEI Tecnai-G2-F20-S-TWIN 场发射透射电子显微镜对材料的内部微观结构进行表征.

1.3 电池测试

将实验制备的样品(Fe_2O_3 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料)、黏结剂聚偏二氟乙烯、导电剂乙炔黑按照 5 : 3 : 2(质量比)的比例混合,不断滴加溶剂氮甲基二吡咯烷酮,在研钵里研磨 0.5 h 后形成糊状浆料.裁切直径为 10 mm 的泡沫镍圆片为集流体并称质量,将浆料均匀的刷涂在干燥后的泡沫镍圆片上,放入真空干燥箱 80 °C 真空干燥 12 h,用压片机在 10 MPa 下压制成电极片后称质量,依据泡沫镍的前后质量差计算电极活性物质量.

以所制极片为工作电极,金属锂片为对电极组装 $\text{Fe}_2\text{O}_3//\text{Li}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}//\text{Li}$ 锂离子半电池.以 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料极片为负极,商业钴酸锂极片为正极组装 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 锂离子全电池,为保证 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料的储锂性能充分发挥,所用钴酸锂的正极容量是过量的.隔膜均为聚丙烯多孔膜,电解液为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的有机溶液(溶剂为体积比 1 : 1 : 1 的碳酸乙烯酯-碳酸二甲酯-碳酸甲乙酯的混合液),在氩气气氛的手套箱中组装 CR2025 纽扣电池.使用电化学工作站(上海辰华 CHI 660)进行循环伏安(CV)测试和交流阻抗(EIS)测试,扫描速度为 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电位范围 0~3.0 V,频率范围 0.01 Hz~100 kHz.使用电池测试系统(深圳新威,5 V 10 mA)对电池进行倍率和循环性能测试,其中 Fe_2O_3 电极、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极的充放电比容量是分别以 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料的质量为基准核算的.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1(a)为实验所制备的 C, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 材料的 XRD 图谱.从图中可以看到,水热合成产物 Fe_2O_3 约在 $2\theta=24.0^\circ, 33.1^\circ, 35.5^\circ, 40.8^\circ, 49.4^\circ, 54.2^\circ, 62.3^\circ$ 和 63.8° 处出现了明显的衍射峰,分别与标准卡片(JPDS 33-0664)的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面相对应,说明制备的 Fe_2O_3 样品为赤铁矿 Fe_2O_3 ^[11].制备的 C 材料在 2θ 约为 25.6° 和 44.4° 处出现一强一弱两个衍射峰,分别对应于标准卡片(JCPDS 26-1077)的(002)和(100)晶面,说明制备的 C 样品为石墨化碳材料^[12].水热合成产物 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 样品中既有赤铁矿 Fe_2O_3 的特征衍射峰,又在 25.6° 附近有石墨化碳的特征衍射峰,说明实验成功制备了 C 和 Fe_2O_3 的复合材料. Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 样品在空气气氛下的热重曲线如图 1(b)所示.由热重曲线可知,单纯 Fe_2O_3 样品在空气气氛下由室温加热至 800 °C,质量保持不变,说明实验合成的 Fe_2O_3 样品中的铁元素已经达到了最稳定的 Fe^{3+} 氧化态^[8,13]. $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 样品的热重曲线在 350~450 °C 之间有明显的质量损失,对应的是 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 样品中的碳与空气中的氧气反应转化为 CO 或 CO_2 气体,500 °C 以后样品质量保持不变,剩余的样品为 Fe_2O_3 固体.由热重曲线分析可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 样品中碳含量(质量分数)为 17.9%.

2.2 形貌分析

对 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 材料进行扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析,图 2(a)为 Fe_2O_3 的扫描电镜照片,可以发现 Fe_2O_3 为类球形颗粒,颗粒较均匀,颗粒之间有轻微团聚,图 2(a)中的粒径分布图显示

Fe_2O_3 类球形颗粒的平均直径约为 200~400 nm。透射电镜照片图 2(b,c) 显示, 350 nm 左右的类球形 Fe_2O_3 颗粒为实心结构, 这种实心结构不利于颗粒内部的 Fe_2O_3 参与电化学反应。图 2(c) 的插图为选取电子衍射图, 可以看出 Fe_2O_3 的选取电子衍射是由连续的同心圆环组成, 说明 Fe_2O_3 材料主要由多晶组成。图 2(d) 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的扫描电镜照片, 可以发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 为大小不等的不规则颗粒, 颗粒之间有明显团聚, 这可能是水热过程中颗粒表面的碳包覆层相互黏连形成的。图 2(d) 插图中的粒径分布图显示 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 二次团聚颗粒的平均直径约为 100~200 nm。结合 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的透射电镜照片图 2(e,f), $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 颗粒表面有 5~8 nm 左右的碳包覆层, 内部的 Fe_2O_3 颗粒大小在 30~50 nm 不等, 选取电子衍射也是由同心多圆环组成, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 中的 Fe_2O_3 也是由多晶组成。结合图 1 的 XRD 图谱和热重曲线说明成功制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料。

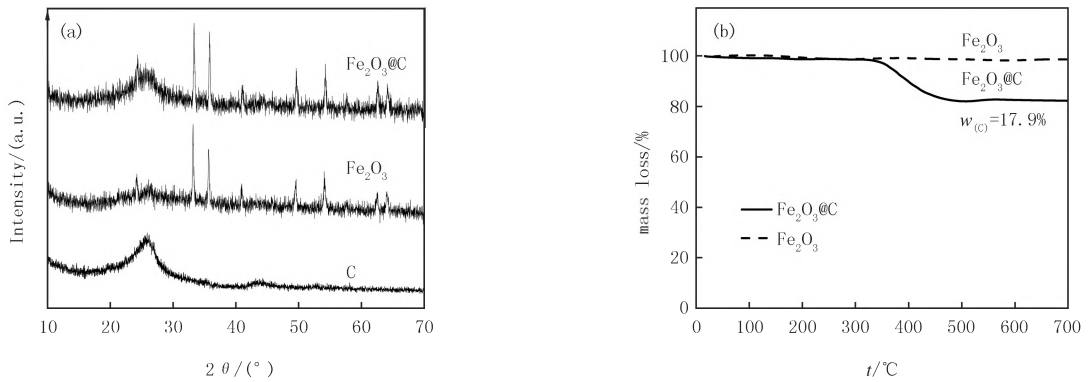


图1 所制备样品的XRD图谱(a)和热重曲线(b)

Fig.1 XRD patterns(a) and thermogravimetric curves(b) of the synthesized samples

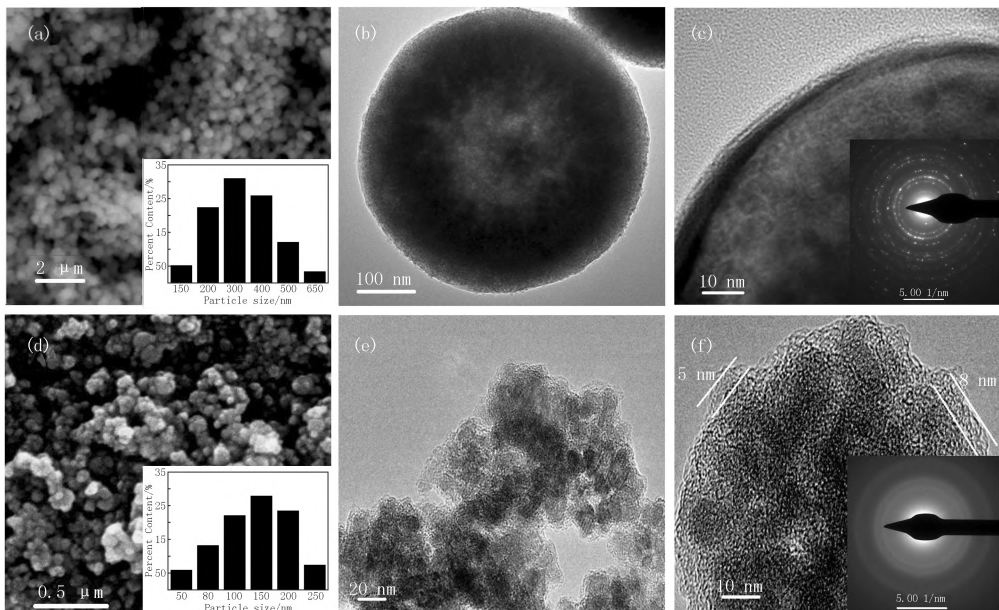


图2 Fe_2O_3 (a)和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ (d)的SEM(插图为对应的晶粒尺寸分布), Fe_2O_3 (b, c)和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ (e, f) TEM照片(插图为对应SAED图)

Fig.2 SEM images of Fe_2O_3 (a) and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ (d), the inserts are the corresponding particle size distribution.

TEM images of Fe_2O_3 (b, c) and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ (e, f), the inserts are the corresponding SAED patterns

2.3 电化学性能分析

为了探究 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料的电化学反应机理, 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极进行了 CV 测试和充放电测试。图 3(a) 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极在扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 的前三圈 CV 曲线。从图中可以看出, 第一圈 CV 的还原曲线在约 0.45 V 处有一个较强的还原峰, 归结为 Fe_2O_3 被 Li 还原成 Fe 和 Li_2O 、电解液在固体电极表面还原形成稳定的界面薄膜(SEI 膜)的电化学反应过程的合并^[14]。第一圈的 CV 氧化曲线在 1.85 V 处出现了一

个明显的氧化峰,归结为 Fe 被氧化成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 最终被氧化成 Fe_2O_3 的电化学反应过程. 第二圈和第三圈的 CV 还原曲线在 0.70 V 均有明显的还原峰, 对应于 Fe_2O_3 被 Li 逐步可逆还原成 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe 和 Li_2O 的电化学反应过程^[15], 对比第一圈的 CV 还原曲线, 0.45 V 处的强还原峰消失说明了 SEI 膜的形成过程是不可逆的. 第二圈、第三圈的 CV 氧化曲线与第一圈的 CV 氧化曲线在形状和峰位置上(1.90 V 附近)都比较一致, 同时第二圈和第三圈的 CV 还原曲线在形状和峰位置上也是一致的, 说明了自第一圈之后 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极的电化学反应的良好可逆性. 锂离子电池 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 负极的电化学反应为:

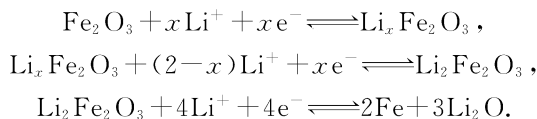


图 3(b) 为恒定电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}//\text{Li}$ 半电池中的充放电曲线. 首圈放电曲线在 0.70 V 附近有较长的放电平台, 对应于首圈 CV 曲线中 0.45 V 处的强还原峰, 0.25 V 的首圈放电平台电压差可能是由于不同电池的电极极化引起的. $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 负极的首圈放电比容量约为 $1690 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远高于第二圈的放电比容量 $1060 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 主要是由于在首圈的 SEI 膜的形成过程产生了较多的、不可逆的放电容量. 第二圈、第三圈的放电曲线因为已经形成了稳定的 SEI 膜, 并没有出现较长的放电平台, 在 0.90 V 的放电平台对应于 Fe_2O_3 被 Li 逐步可逆还原成 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe 和 Li_2O 的电化学反应过程, 放电比容量分别为 $1060 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1015 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 第二圈、第三圈的充放电曲线的平台位置电压与 CV 曲线上的氧化还原峰位置的电压是一致的. 第二圈、第三圈的充放电曲线容量略有衰减, 与 CV 曲线中氧化还原峰的强度略有减弱相一致. 图 3(b) 还给出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 作为锂离子电池负极时循环 50 圈、100 圈的充放电曲线. 从充放电曲线可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 负极仍然由于较为明显的充放电平台, 放电比容量分别为 $760 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $710 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料在反复的充放电过程中能保持良好的电化学反应活性和较多的可逆充放电比容量.

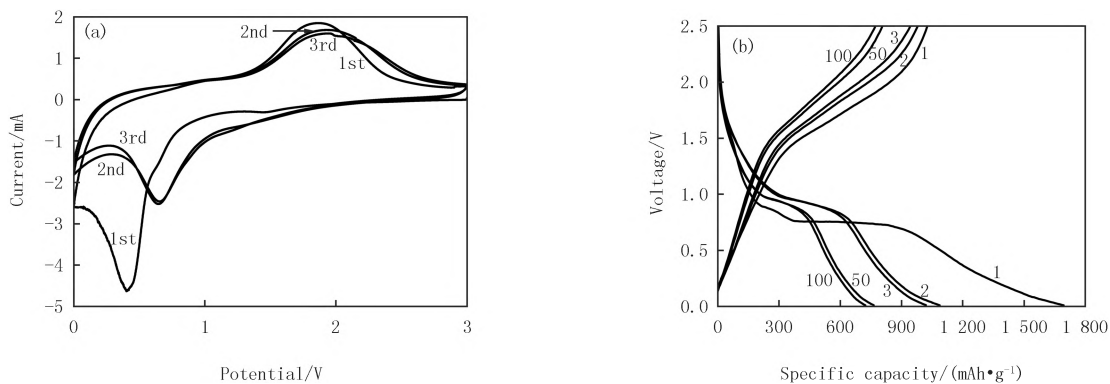


图3 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 时 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极的前三圈 CV 曲线 (a) 和恒定电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极的充放电曲线 (b)
Fig. 3 The first three CV curves of the $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ electrode at $\text{mV} \cdot \text{S}^{-1}$ (a) and the charge-discharge profiles of the $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ electrode at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (b)

为进一步系统研究 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3//\text{Li}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}//\text{Li}$ 半电池中的电化学性能, 对制备的 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极进行了循环性能、倍率性能和库伦效率的对比测试, 如图 4 所示. 图 4(a) 给出的是在恒定电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极的循环性能和库伦效率对比. 在电极表面的 SEI 膜稳定形成后, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 和 Fe_2O_3 电极的放电比容量分别可以维持在 $1210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $980 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 循环 80 圈以后, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 和 Fe_2O_3 电极的放电比容量基本趋于稳定, 分别为 $730 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $510 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率均稳定维持在 98% 以上. 循环 300 圈以后, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 和 Fe_2O_3 电极的放电比容量分别维持在 $730 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $480 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相较于初始可逆放电比容量 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 和 Fe_2O_3 电极的容量保持率分别为 60.3% 和 49.0%. 库伦效率均稳定维持在 99% 以上. 对比循环性能数据说明, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料的放电比容量始终比 Fe_2O_3 的放电比容量高约 $200 \sim 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且展现出了更优异的循环性能.

图 4(b) 是 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 和 Fe_2O_3 电极在本电池中的倍率性能对比图. 随着电流密度的增大, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 和

Fe_2O_3 电极的放电比容量均有减小,这主要是由于电流密度增大导致的短时间内参与电化学反应的活性物质减小.由图4(b)可以看出,在电流密度分别为 100,200,400,800 和 1 600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 电极的放电比容量分别为 1 127,748,540,382 和 258 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而 Fe_2O_3 电极的放电比容量仅分别为 1 063,545,287,134 和 61 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.当电流密度恢复到 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 电极的放电比容量可以恢复到 687 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而 Fe_2O_3 电极的放电比容量仅恢复到 479 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.测试表明用碳材料包覆改性的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 负极材料展现了更好的倍率性能.由以上测试分析可知,实验制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 复合材料比 Fe_2O_3 材料具备更稳定的电化学循环性能和更优异的倍率性能,这主要是因为:(1)碳包覆层的导电性远远好于 Fe_2O_3 ,碳包覆层在复合材料中形成了良好的三维导电网络,提高了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 复合材料的导电性,从而使有效电化学反应面积增大,倍率性能提高;(2)碳材料的引入使得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 复合材料中 Fe_2O_3 颗粒尺寸远远小于单纯 Fe_2O_3 的颗粒大小, Fe_2O_3 颗粒粒径变小有利于增加锂离子嵌入/脱出时的电化学活性位点从而提高负极材料的可逆容量;(3)碳包覆层作为缓冲层能够在充放电过程中维持包覆层内部 Fe_2O_3 颗粒的形态及结构完整性,从而有利于提高电化学循环稳定性.

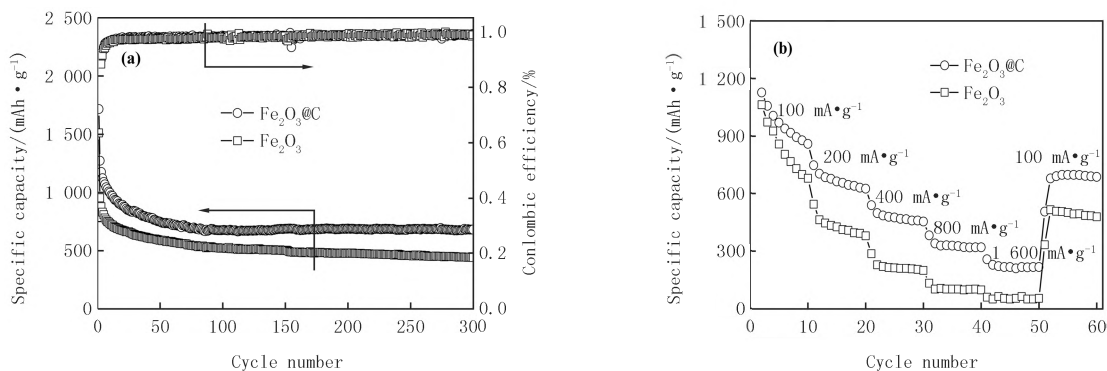


图4 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 在半电池中的循环性能(a)和倍率性能(b)对比

Fig.4 Cycle performance(a) and rate capability(b) of the Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ electrodes in lithium half cells

电化学交流阻抗可以用来分析电极系统的动力学过程及机理,为研究确定 C 包覆改性 Fe_2O_3 电极电化学性能得到提升的原因,分别对 Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 和 C 电极的交流阻抗性能进行了对比测试,如图 5 所示. C , Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 电极的交流阻抗曲线形状类似,均是由低频区的斜线和高频区的半圆弧两部分组成.其中高频区的半圆弧主要反映电极受电化学动力学控制的电荷传递阻抗(R_{ct}),半径越小, R_{ct} 越小,电荷传递转移越容易^[16].低频区的斜线主要反映电极内部的锂离子扩散阻抗(R_{ZW}),斜率越大, R_{ZW} 越小,锂离子扩散越容易^[13].如图 5 所示, C , Fe_2O_3 电极和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 电极的 R_{ct} 分别约为 90,292 和 117 Ω ,斜率分别约为 3.4,1.9 和 2.8.比较 C 电极和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 电极的交流阻抗曲线, $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 电极的导电性能要弱于纯 C 电极,这主要是 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 复合材料中 Fe_2O_3 的导电性能较差而导致的.比较 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 和 Fe_2O_3 电极的交流阻抗曲线可知,碳包覆层的存在使得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 比单纯 Fe_2O_3 的导电性提高,同时具有更好的离子扩散率和电荷转移率,因此实验制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 复合材料展现出了比 Fe_2O_3 更好的倍率性能和电化学循环性能.

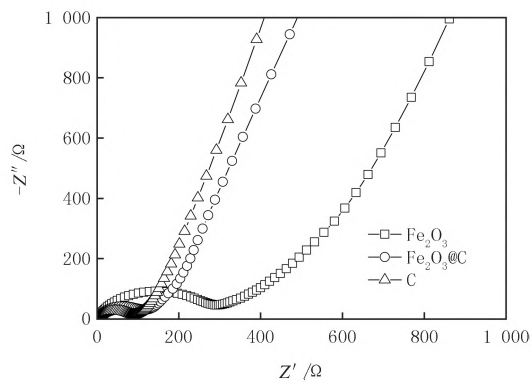


图5 Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 以及C电极的交流阻抗性能对比

Fig.5 Nyquist plots of the Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ and C electrodes

为了研究 $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 在锂离子全电池的储锂性能,对制备的 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 全电池进行了系统的电化学性能测试(图 6).如图 6(a)所示, $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ 全电池的截止电压为 1.0~3.8 V,充电曲线在 3.1 V 左右有平缓的充电平台,对应于 Fe_2O_3 的可逆还原反应,首次充电容量偏大是因为在电极表面有稳定

SEI 膜的形成,放电曲线在 1.8~2.7V 之间的放电斜坡对应于 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe 和 Li_2O 逐步氧化过程。 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 全电池的化学反应为:

$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 负极反应, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{Li}_2\text{O}$;

LiCoO_2 正极反应, $(6/x)\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons (6/x)\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^-$ 。

图 6(b) 显示出了 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 全电池的倍率性能, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极在电流为 50, 100, 200, 400 和 600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的放电比容量分别为 1 140, 777, 669, 557 和 451 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 6(c) 给出了 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 锂离子全电池在 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极的初始可逆放电容量为 1 138 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 60 圈后, 可逆放电容量降到了 535 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率在 97% 左右。对比可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 在半电池时的电化学性能在全电池中并没有充分地展现出来, 特别是全电池的循环性能和库伦效率还有待进一步的提升, 在商业钴酸锂与 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 的正负极匹配、全电池充放电截止电压及电池装配工艺等方面还有待更深入细致的研究。

3 结 论

采用水热法成功制备了碳包覆氧化铁($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$)复合材料, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 表面有 8 nm 左右的碳包覆层, 内部的 Fe_2O_3 类球形颗粒大小在 30~50 nm。电化学测试表明, 作为锂离子电池负极材料, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料相比于 Fe_2O_3 颗粒具有更优异的电化学储锂性能。在 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}//\text{Li}$ 半电池中, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极在 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 300 圈后的可逆放电比容量稳定在 730 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率稳定在 99% 以上。在 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 全电池中, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 电极在电流为 50, 100, 200, 400 和 600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的放电比容量分别为 1 140, 777, 669, 557 和 451 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 复合材料中的碳包覆层提高了材料的导电性, 能有效缓冲充放电过程中的体积膨胀, 同时复合材料中 Fe_2O_3 颗粒粒径变小增加了电化学活性位点, 从而提高了 Fe_2O_3 负极材料的电化学倍率性能和循环稳定性。本研究对开发新型锂离子电池负极材料, 拓宽复合材料的应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] HANNAN M A, LIPU M S, HUSSAIN A, et al. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 78: 834-854.
- [2] 陈晓霞, 刘凯, 王保国. 高安全性锂电池电解液研究与应用[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(2): 583-592.
CHEN X X, LIU K, WANG B G. Research on high-safety electrolytes and their application in lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(2): 583-592.
- [3] WANG J, WU H, CUI Y, et al. A new class of ternary compound for lithium ion battery: from composite to solid solution[J]. *ACS Appl*

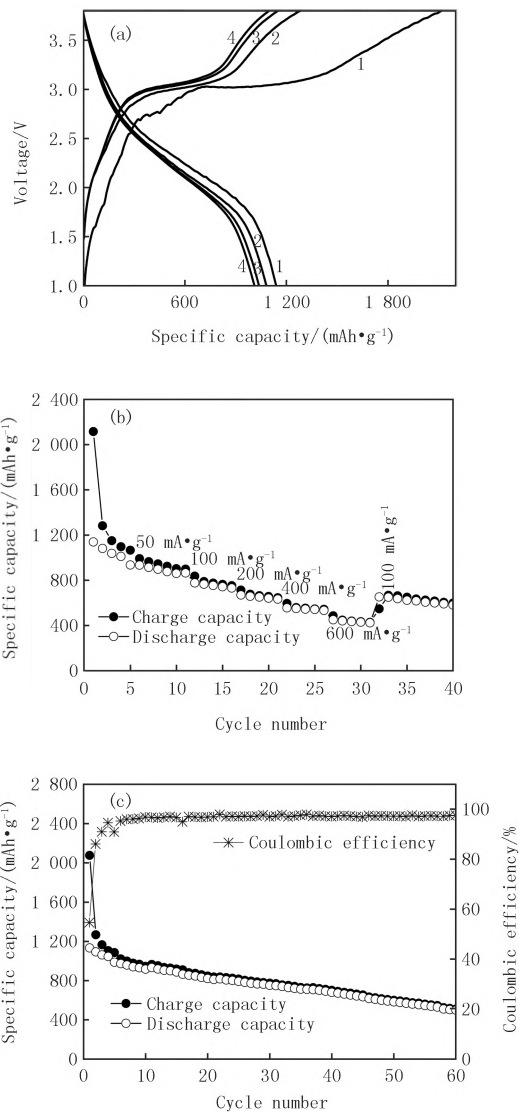


图 6 $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 全电池的电化学性能: (a) 充放电曲线, (b) 倍率性能和 (c) 循环性能

Fig. 6 (a) charge-discharge profiles, (b) rate capability and (c) cycle performance of the $\text{LiCoO}_2//\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ full cells

Mater Inter, 2018, 10(6): 5125-5132.

- [4] 汪婷, 郑浩, 李琳, 等. 空心 Fe_2O_3 微球负极材料的制备及电化学性能研究[J]. 电源技术, 2017(2): 192-194.
WANG T, ZHANG H, LI L, et al. Preparation of hollow Fe_2O_3 micro-particles and the electrochemical performances as anode material [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017(2): 192-194.
- [5] HUANG Y, LI Y, HUANG R, et al. Ternary $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCO}_3$ composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(20): 12614-12622.
- [6] 杨震宇, 魏海燕. 三维 $\text{SnO}_2/\text{C}/\text{rGO}$ 复合纤维膜电极制备及储锂性能[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(4): 56-63.
YANG Z Y, WEI H Y. Preparation and Lithium storage of $\text{SnO}_2/\text{C}/\text{rGO}$ nanofiber composite film electrode of 3D grid structure[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2019, 47(4): 56-63.
- [7] 肖玮. 锂离子电池 Fe_2O_3 /石墨烯复合负极材料的水热制备及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
XIAO W. The hydrothermal preparation of Fe_2O_3 /graphene composite material and the electrochemical properties in lithium-ionic battery [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [8] 申日星, 王志勇, 金先波. 氧化铁和石墨烯复合负极材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 53-55.
SHEN R X, WANG Z Y, JIN X B. Preparation and property of Fe_2O_3 /graphene as cathode material for lithium-ionic battery[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(8): 53-55.
- [9] YIN L, GAO Y J, JEON I, et al. Rice-panicle-like $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ nanofibers as high-rate anodes for superior lithium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2019, 356: 60-68.
- [10] HONG M, SU Y, ZHOU C, et al. Scalable synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite as high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2019, 770: 116-124.
- [11] HUANG P, TAO W, WU H, et al. N-doped coaxial CNTs@ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ nanofibers as anode material for high performance lithium ion battery[J]. J Energ Chem, 2018, 27: 1453-1460.
- [12] WANG L, CHEN Q, ZHU Y, et al. Graphene-wrapped Fe_2O_3 nanorings for Li ion battery anodes[J]. Chinese Sci Bull, 2014, 59(32): 4271-4273.
- [13] TIAN L, ZHUANG Q, LI J, et al. The production of self-assembled Fe_2O_3 -graphene hybrid materials by a hydrothermal process for improved Li-cycling[J]. Electrochim Acta, 2012, 65(30): 153-158.
- [14] LI Z, MAO Y, TIAN Q, et al. Extremely facile preparation of high-performance Fe_2O_3 anode for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2019, 784: 125-133.
- [15] JIANG T, BU F, FENG X, et al. Porous Fe_2O_3 nanoframeworks encapsulated within three-dimensional graphene as high-performance flexible anode for lithium-ion battery[J]. ACS nano, 2017, 11(5): 5140-5147.
- [16] CHAI Y, WANG X, YU Y, et al. Cooperation of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ subunits enhances the cyclic stability of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}/\text{Co}_3\text{O}_4$ electrodes for lithium-ion batteries[J]. International J Energ Res, 2019, 43(11): 6045-6055.

Half cells and full cells investigation of carbon-coated Fe_2O_3 as electrode materials in lithium-ion storage properties

Yuan Guanghui¹, Geng Min¹, Ding Huan², Zhang Ping¹, Liu Xinyun³, Zhang Yongguang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering; Research Center of New Advanced Materials; Ankang Research Centre of Zn-Based & Fe-Al Materials and Technology, Ankang University, Ankang 725000, China; 2. Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China; 3. Huaqin Power Technology Company Limited, Ankang 725000, China; 4. Research Institute for Energy Equipment Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A carbon-coated Fe_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$) composite has been synthesized through hydrothermal method. The obtained Fe_2O_3 particles have a size of 30–50 nm in diameter, which are coated by about 8 nm carbon layers. Using $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite as working electrodes, Li metal and commercial LiCoO_2 as opposite electrodes respectively, half and full lithium-ion cells are assembled. After 300 cycles at $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, the discharge capacity of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ is stable at $730\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in half cells. Discharge capacities of 1 140, 777, 669, 557 and 451 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ are achieved at 50, 100, 200, 400 and 600 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ in full cells.

Keywords: carbon-coated; Fe_2O_3 ; half-cells; full-cells; electrochemical performance