

三维有序大孔 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 锂离子电池负极纳米 玻璃陶瓷-碳复合材料制备及电化学性能

孙 茹 李东林* 陈光琦 张 巍 樊小勇 苟 蕾 王艳茹 程旂旒 赵珍珍
(长安大学材料科学与工程学院, 能源材料与器件研究所, 西安 710064)

摘要: 以聚苯乙烯(PS)胶晶作为铸模, 采用纳米铸造工艺及后续煅烧的方法合成了三维有序大孔 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷锂离子电池负极材料。溶胶-凝胶工艺产生的凝胶在 650°C 氩气氛炉中煅烧后, Fe_2SiO_4 纳米晶体从含铁元素的 SiO_2 基玻璃中结晶析出, 形成由 Fe_2SiO_4 纳米晶体、铁离子(Fe^{3+})修饰的玻璃态 SiO_2 和非晶碳组成的三维有序大孔纳米玻璃陶瓷。在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下进行充放电时, 其放电容量可达 $450\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 电流密度增加到 $250\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时可逆放电容量仍旧稳定地保持在 $260\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而具有同样有序大孔结构和含碳量的非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 材料的放电比容量在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度时仅为 $15\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这些结果表明, Fe_2SiO_4 纳米晶体及 Fe^{3+} 有助于 SiO_2 基玻璃陶瓷实现可逆储锂过程。

关键词: 锂离子电池; 二氧化硅; 玻璃陶瓷; 三维有序大孔

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0471-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.058

Synthesis and Electrochemical Performances of Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ Nano-Glass-Ceramic Materials as an Anode for Lithium-Ion Batteries

SUN Ru LI Dong-Lin* CHEN Guang-Qi ZHANG Wei FAN Xiao-Yong
GOU Lei WANG Yan-Ru CHENG Yi-Ni ZHAO Zhen-Zhen
(New Energy Materials and Devices Laboratory, School of Materials Science
and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: A three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic as an anode material for lithium-ion battery is successfully synthesized using a polystyrene (PS) colloidal crystal nano-casting and post-calcination. After a gel is calcined at 650°C under an argon atmosphere, Fe_2SiO_4 nanocrystals grow from iron-containing SiO_2 -based glass, resulting in 3DOM nano-glass-ceramic consisted of Fe_2SiO_4 nanocrystals, Fe^{3+} -doped glassy SiO_2 and amorphous carbon. The resultant 3DOM $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic exhibits a highly reversible discharge capacity up to $450\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, and $260\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $250\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ in the voltage range of $0.05\sim 3.0\text{ V}$, while the 3DOM amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite with same porous structure only delivers $15\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Compared to the 3DOM amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite, the 3DOM $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic anode exhibits a significantly improved capacity and high-rate performance. These results mean that the Fe_2SiO_4 and Fe^{3+} can enhance reversible lithium storage capability and high-rate performances of SiO_2 -based nano-glass-ceramics.

Keywords: lithium-ion battery; SiO_2 ; nano-glass-ceramic; three-dimensionally ordered macroporous

收稿日期: 2016-11-04。收修改稿日期: 2017-01-04。

国家自然科学基金(No.21473014, 21073021, 21103013)、中央高校基础研究经费(No.0009-310831153505)和陕西省自然科学基金(No.2016JM5082)资助项目。

*通信联系人。E-mail: donglinli@hotmail.com

金属硅用作锂离子电池负极材料具有很高的理论容量^[1-9], 最近几年受到研究工作者的极大关注, 有望成为下一代高能量锂离子电池负极材料。但是, 硅作为负极材料存在着一个主要的障碍, 在脱嵌锂过程中伴随着约 300% 以上的体积变化, 使硅发生脆性断裂, 导致硅的比容量急剧下降。已有研究工作显示, 把硅制备成纳米结构如纳米粒子^[1-5]、纳米线^[6-7]、纳米管^[8]和纳米片^[9]等特征尺寸在 20 nm 以下的各类纳米结构能抑制充放电循环过程中硅的碎裂。但是, 纳米硅制备技术非常困难, 设备复杂, 成本很高, 难于大规模商业化。另一方面, 与纳米硅的制造工艺相比, 非晶态二氧化硅(SiO_2)制备工艺则非常简单, 成本很低。人们试图探索 SiO_2 作为负极材料的可能性^[10-16]。研究显示, SiO_2 具有低的放电电位和 $1\,961\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量^[10]。由于 SiO_2 是典型的绝缘体, 通常作为低介电常数材料用于电子器件, 而锂离子电池的电极材料必须具有一定的电子和离子导电性, 才能实现电极材料的可逆储锂过程, 显然, SiO_2 作为锂离子电池负极材料必须解决的首要困难是提高材料的导电性。目前, 把 SiO_2 与碳复合可以提高电极材料中活性颗粒之间的电子导电性; 另一方面, 把 SiO_2 制备成纳米结构以缩短锂离子的传输路径, 可以实现有效的可逆储锂过程。以前的研究工作显示, 纳米结构 SiO_2 可实现可逆储锂过程。例如, 有报道称尺寸为 20 nm 的 SiO_2 颗粒实现了 $500\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆储锂过程^[11-13], 管壁厚度为 20 nm 的 SiO_2 纳米管表现出约 $1\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆放电比容量, 经 100 圈循环后, 保持稳定的可逆容量^[15], 壁厚为 20 nm 左右的空心 SiO_2 纳米颗粒表现出约 $900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量^[16]。

锂离子电池电极材料的可逆储锂过程与电化学反应过程中电子和锂离子的输运有关, 这个过程取决于电极材料的导电性及其微观组织结构, 尤其是储锂动力学过程对材料的微观结构很敏感。电极材料的导电性包括电子和锂离子两方面的导电性, 从材料尺度上说包括原子分子层次内在导电性以及活性材料颗粒之间微纳米规模导电性。电子导电性可以通过掺杂以及导电相包覆活性材料颗粒来实现; 采用纳米结构、多孔结构等来减小锂离子的传输路径, 以达到提高电极的宏观锂离子导电性的目的。由于非晶态 SiO_2 可以溶解金属离子形成多组分 SiO_2 基氧化物玻璃^[17], 经热处理可以结晶析出氧化物纳米晶体, 形成纳米玻璃陶瓷^[18-20], 如果把纳米

金属氧化物掺入 SiO_2 玻璃中结晶出比 SiO_2 的电导率高的纳米晶体, 则有望提高 SiO_2 材料纳米尺度范围的导电性。在众多的金属离子中, 铁(Fe)元素可以表现出 2 价(Fe^{2+})或 3 价(Fe^{3+})离子的化合态, 这种变价特点使铁成为设计具有半导体特点的氧化物材料, 含铁元素的多组分二氧化硅基氧化物经热处理后可生成 $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ 、 Fe_3O_4 等氧化物纳米晶体^[21,24], 也可形成单质金属铁纳米晶体^[25], 在纳米尺度上提高材料导电性, 改善电极的倍率性能。

为了考察铁元素对非晶 SiO_2 复合材料储锂过程的影响, 我们选择三维有序大孔 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料作为目标结构, 这种大孔结构的孔壁厚度可以得到有效地精准控制^[22-23]; 另外, 利用这种结构可以使电极材料的微观结构非常均匀, 含铁元素和不含铁元素的非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 材料的微观结构几乎完全相同, 在考察化学组份对电化学性能的影响时, 通过对比具有相同大孔结构的含有和不含有铁元素的 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 材料, 可有效消除材料微结构对材料电化学性能的影响, 得到可靠的结论。利用高分子微球自组装形成有序胶晶点阵作为有机铸模, 通过纳米铸造途径就可以制备出三维有序大孔结构材料^[22-23]。我们通过在 SiO_2 中加入铁元素, 考察铁元素对 SiO_2 材料可逆储锂过程的影响; 同时, 利用胶晶纳米铸造途径把三维有序大孔和非晶碳引入材料中。结果显示, Fe_2SiO_4 纳米晶体在氩气氛中煅烧后可以从溶胶凝胶工艺产生的含铁元素的 SiO_2 凝胶中原位结晶析出, 有机碳原位碳化转化为非晶碳, 形成由 Fe_2SiO_4 纳米晶体、非晶态 SiO_2 和非晶态碳组成的纳米复合玻璃陶瓷; 铁元素的加入有助于尺寸较大的 SiO_2 颗粒实现可逆储锂过程。

1 实验部分

参照文献制备出聚苯乙烯(PS)胶晶铸模^[22], 再把 SiO_2 溶胶在负压下填充进胶晶铸模^[22-23], 干燥后在氩气氛炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧形成三维大孔结构。典型过程如下, 把 1 g 柠檬酸溶解于 25 mL 乙醇中, 在 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 1 h 后, 加入 1.5 g 正硅酸乙酯(TEOS)继续加热搅拌。另外, 将 0.58 g 九水合硝酸铁加入 10 mL 乙醇中, 搅拌至其完全溶解, 形成透亮橙色溶液, 把以上 2 种溶液混合(按物质的量之比 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=5:1$)搅拌 24 h, 最后把所得到的溶胶在负压下填充 PS 模板, 过滤得到的固体烘干后, 在氩气氛炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 得到合成的样品, 用于测试材料的电化

学性能。

采用德国产的 D8 Advance X-射线衍射仪(XRD)分析样品物相($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),测试时扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA;采用日本电子 JSM-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品进行大孔结构观察;采用 X 射线光电子能谱仪 (AXIS ULTRA, Kratos, UK, $\text{Al K}\alpha$ 线,功率 100 W)测试样品的 X 射线光电子谱(XPS),键能用 284.8 eV 处的 C1s 峰校准。

以合成的 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷作为负极活性物质、乙炔黑为导电剂、聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂按 80:15:5 质量比混合后,加入少量 *N*-甲基吡啶-2-吡咯烷酮(NMP)作分散剂,搅拌成浆料。采用铜箔作为集流体涂敷成电极片,在鼓风干燥箱中 $100\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,以金属锂片作为对电极、聚丙烯微孔膜为隔膜,在充满氩气的干燥手套箱中组装扣式半电池。使用电池测试仪测量材料室温下不同充放电倍率下的质量比容量和倍率循环性能,利用热重分析技术测试材料中的含碳量,电极材料的重量比容量计算过程中没有扣除材料制备过程中碳源和有机铸模碳化形成的碳。

2 结果与讨论

构筑 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料的大孔结构时,有机碳源在 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内经过氩气氛煅烧工艺热裂解并且原位碳化形成非晶碳^[22-23],产生具有反蛋白石结构的三维有序多孔 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料。虽然有机碳源的碳化温度越高,可能越有利于导电性更好的石墨析出,但是,为了避免 Fe_xO_y 在高温下发生碳热还原反应生成块状铁和碳的消耗,从而破坏三维有序大孔结构和均匀的 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合结构,根

据以前 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料中金属铁析出的温度范围^[25],实验中确定的材料的煅烧温度为 $650\ ^\circ\text{C}$ 。

图 1 是合成材料的场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像,可以看出,合成的含铁元素和不含铁元素的材料都显示出均匀的三维有序大孔结构,其孔径约为 $140\ \text{nm}$,孔壁厚度为 $20\sim 40\ \text{nm}$,但在胶晶铸模微球堆积结构的八面体间隙中纳米铸造形成的电极材料孔壁直径为 $80\ \text{nm}$ ^[22-23],大孔之间通过小孔(直径为 $10\sim 30\ \text{nm}$)连接形成三维连通的孔结构,两种材料孔结构几何尺寸完全一致。对样品进行 X 射线衍射(XRD)分析,如图 2 所示,不含铁元素的 SiO_2 材料在 2θ 为 $18^\circ\sim 27^\circ$ 之间出现一很宽的非晶包,没有晶态峰出现,表明不含铁元素的材料中 SiO_2 和碳均是非晶态。相反,含铁元素的材料中含有具有纳米晶体特征的宽的强度不大的晶态衍射峰(图 2),其晶态衍射峰与 PDF#30-0664 的标准卡一致,为单斜结构 Fe_2SiO_4 晶体,其空间群为 $P2_1/a$ (14),晶胞参数为 $a=1.018\ 9\ \text{nm}$, $b=4.905\ \text{nm}$, $c=5.801\ \text{nm}$, $\beta=91^\circ$,没有发现 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ 等含铁晶相的存在,利用 Scherrer 公式估算得到的 Fe_2SiO_4 晶体尺寸为 $(14\pm 3)\ \text{nm}$;除此之外,含铁元素的材料在 2θ 为 $18^\circ\sim 27^\circ$ 之间有一很宽的非晶衍射包,类似于不含铁元素的非晶态 SiO_2 在这个角度范围内的 XRD 图特征,这是非晶态 SiO_2 的特征衍射图;由于 PS 有机铸模在氩气氛中煅烧裂解碳化而形成非晶碳^[22],合成的含铁元素的材料为具有三维有序大孔结构的 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷。

应该指出的是,化学组成为 Fe_2SiO_4 的晶体有很多晶型,大多数为浅层地幔中的矿物,很难人工合成,本实验中能合成 Fe_2SiO_4 可能与材料中碳的还原作用有关,有报导称在碳源存在时合成了正交

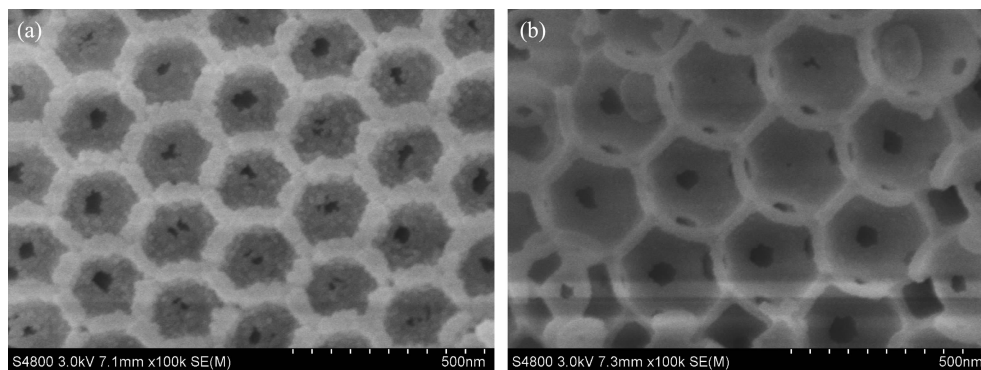


图 1 非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料 (a) 和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷 (b) 的三维有序大孔结构 FESEM 图

Fig.1 FESEM images of 3DOM structures of amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite (a) and $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic (b)

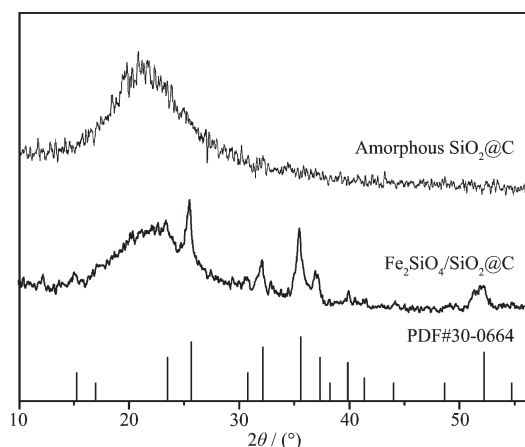


图 2 非晶态 $\text{SiO}_2\text{@C}$ 复合材料和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ 纳米玻璃陶瓷的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of amorphous $\text{SiO}_2\text{@C}$ composite and $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ nano-glass-ceramic

结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (空间群 $Pmnb$, $a=1.0189\text{ nm}$, $b=4.905\text{ nm}$, $c=5.801\text{ nm}$)^[26]。为了确认铁元素在 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ 材料中的化合价态以验证 XRD 对物相分析的结果,利用 X 射线光电子能谱(XPS)仪测试了样品的 XPS 谱,如图 3 所示。由于自旋轨道耦合, $\text{Fe}2p$ 芯层分裂成 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$, $3/2$ 和 $1/2$ 分裂峰位于 710.9 eV 和 724.4 eV , 对于材料中的 Fe^{3+} 离子, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 峰位于 710.6 和 711.2 eV 之间, 而 Fe^{2+} 的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 则在 709.4 eV ^[27-28], 从 Fe 的 $2p_{3/2}$ 电子束缚能数值可以确定掺铁材料中的 Fe 元素以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式共存, 没有发现 Fe^0 的峰位, 因此, 不可能存在铁单质, 铁元素以氧化物形式存在。根据玻璃形成理论, 三价铁离子 Fe^{3+} 应该存在于非晶态 SiO_2 玻璃网络中, 由于在惰性气氛中煅烧, 二价铁离子 Fe^{2+} 也可能存在于玻璃网络中。结合 XRD 分析结果

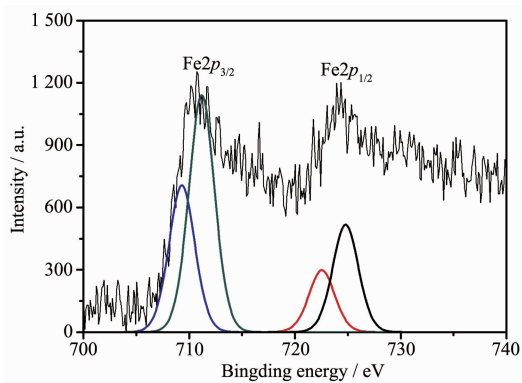


图 3 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ 纳米玻璃陶瓷的 XPS 图谱

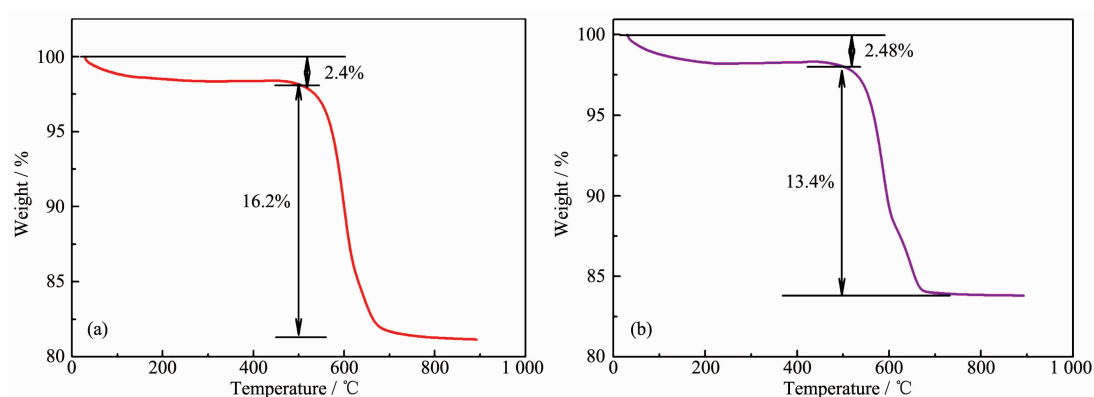
Fig.3 XPS spectrum of $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ nano-glass-ceramic

可以推断, 另一部分二价铁离子 Fe^{2+} 存在于 Fe_2SiO_4 纳米晶体中。这些测试结果表明, 采用溶胶-凝胶法制备的含铁元素的三维有序大孔材料为含 Fe^{2+} 离子的 Fe_2SiO_4 纳米晶体与含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子的非晶态 $\text{SiO}_2\text{@C}$ 组成的 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ 纳米玻璃陶瓷。

电极材料的可逆容量与电极片制作时浆料中导电剂添加量有关。在最初考察导电剂对非晶态 SiO_2 材料电化学活性影响时, 制备电极片时导电碳的含量不同, 可逆容量有所不同, 采用与通常的硅酸盐 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极^[21-22]和锡/碳负极^[29]材料相同的配比无法实现可逆储锂过程, 逐步增加导电碳的含量可逆储锂容量也逐步增加, 但即使导电剂质量百分数增加到 40%, 放电容量只有 $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 再进一步增加导电剂含量, 也很难进一步增加容量。显然, 即使增加浆料中的导电碳的含量, 也只能从微米颗粒的尺度上改善电极的导电性, 有助于 SiO_2 颗粒表层部分实现可逆储锂过程。但要使全部 SiO_2 参与可逆储锂过程, 需要从原子分子层次和纳米尺度提高 SiO_2 材料的内在导电性。

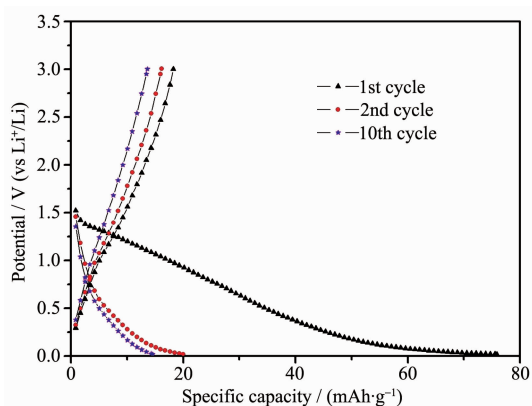
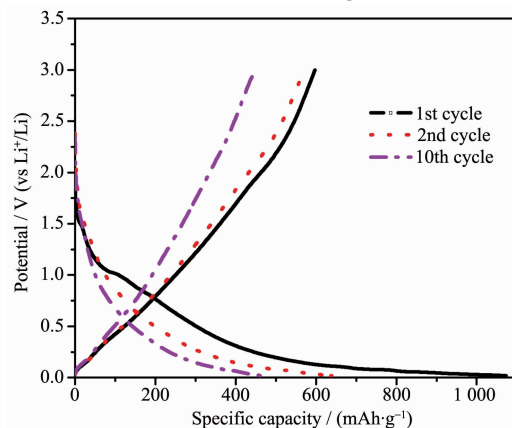
为了考察添加铁元素对电化学性能的影响, 对 2 种电极材料的制备工艺和电极片制作工艺作了严格控制, 除了材料组份和相结构不同外, 影响电化学性能的其他因素尽可能一致。材料制备方面, 采用同样的碳源柠檬酸和 PS 有机铸模, 最终合成的样品中碳含量经热重分析技术确定, 如图 4 所示, 大孔非晶态 $\text{SiO}_2\text{@C}$ 和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2\text{@C}$ 纳米玻璃陶瓷的含碳量分别为 16.2% 和 13.4%。根据以前的 Raman 谱测试和高分辨电子显微镜观察^[22-23], 2 种材料中的由柠檬酸和 PS 转化的碳都为非晶态碳^[22-23], 2 种材料的孔结构完全相同, 含碳量也近似相同。

电极片制作工艺方面, 选用与通常的硅酸盐电极材料浆料配比时相同含量导电剂; 另外, 电极片的活性材料负载量分别为 2.25 和 2.44 mg, 电极片厚度和导电剂的差别的影响也可以忽略。在这种浆料配比和极片厚度下, 大孔非晶态 $\text{SiO}_2\text{@C}$ 复合材料的可逆容量很小, 在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度和 $0.05\sim 3\text{ V}$ 的电压窗口范围内室温时第 2 圈循环放电容量仅为 $20\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 10 圈循环放电容量仅为 $15\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如图 5 所示, 首次放电曲线上出现 $0.5\sim 1.5\text{ V}$ 的平台电位, 首次库伦效率仅为 25% 以下, 从第二圈循环开始放电平台电位在 0.5 V 以下, 这与文献报导的非晶态 SiO_2 材料的充放电特征一致^[10-16]。与 $\text{SiO}_2\text{@C}$ 材料相比, 含铁元素的 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/$

图4 非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料 (a) 和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷 (b) 的热重曲线Fig.4 TG curves of amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ (a) and $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic composites (b)

$\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷充放电行为表现出几个明显特征:第一, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃陶瓷首次放电平台较低,如图6所示,仅在0.8~1.0 V处出现一个微弱的放电平台,从第二次循环开始放电平台低于0.5 V,与文献报道的非晶 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 类似。为了确认1.0 V附近放电平台的归属,测试了2种材料的CV曲线,如图7(a)所示,在首次循环过程中, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷在0.95和0.8 V出现2个微弱的还原峰,第二圈则减弱或消失,而非晶 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 则没有这些还原峰(图7(b)),与充放电测试结果一致。虽然无法确定这个放电平台的反应机理,但可以确认,这是含铁化合物引起的不可逆反应,这种现象也在纯 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的充放电过程中出现^[30-31]。应该注意的是, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃陶瓷充放电曲线从第二圈循环开始没有显示出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 特有的0.8 V

放电平台^[26],这意味着 Fe_2SiO_4 对玻璃陶瓷材料的循环稳定态的容量没有贡献,纳米陶瓷的容量来自非晶态 SiO_2 。第二,玻璃陶瓷的首次充放电效率高达58%,高于具有同样多孔结构的非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料。第三, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃陶瓷表现出很高的可逆容量,如图8(a)所示,当电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环100圈后,其容量衰减也不明显,稳定在 $380 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而有序大孔非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料的比容量一直为 $5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图8(b))。第四,有序大孔 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃陶瓷也表现出好的倍率性能。如图9所示,在变倍率充放电测试实验中, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃陶瓷在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下可逆容量可达 $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度时可达 $380 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与目前已经商业化的石墨的理论容量($373 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)相当,即使在放电电流密度为 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,放电容量仍

图5 非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度和0.05~3 V的电压窗口范围内室温充放电曲线Fig.5 Charge/discharge voltage profiles of amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ in the voltage window of 0.05~3 V at room temperature图6 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度和0.05~3 V电压窗口内室温充放电曲线Fig.6 Charge/discharge voltage profiles of $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ in the voltage window of 0.05~3 V at room temperature

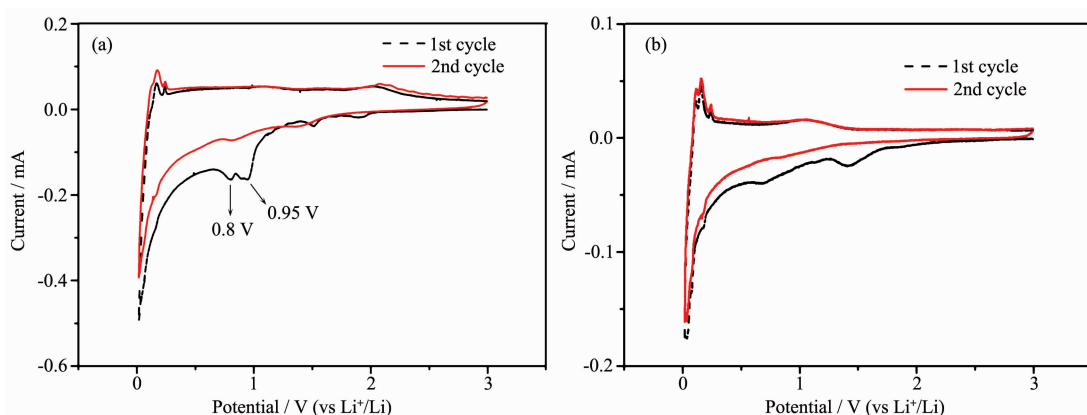


图 7 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷 (a) 和非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料 (b) 在扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压范围为 $0.05 \sim 3 \text{ V}$ 下的 CV 曲线

Fig.7 Cyclic voltammetry of $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic (a) and amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite (b) samples measured at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in the potential range from $0.05 \sim 3 \text{ V}$ vs Li^+/Li

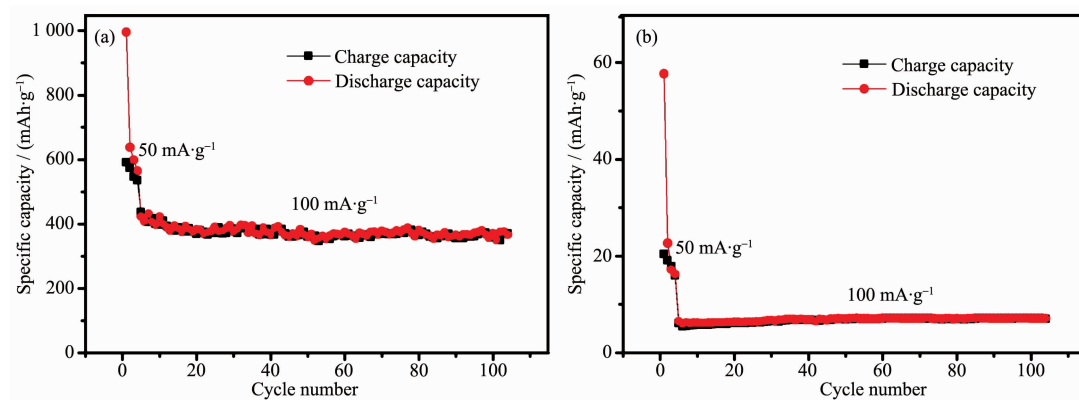


图 8 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷(a)和非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料(b)在电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时室温循环性能

Fig.8 Cycling performances of $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic (a) and amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite (b) at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ at room temperature

旧可稳定在 $260 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出一定的倍率充放电性能。

由于非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/$

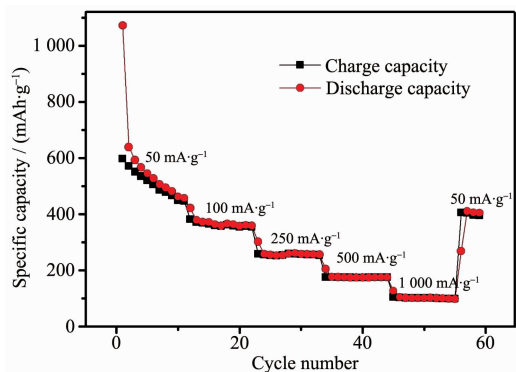


图 9 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷的倍率充放电循环性能

Fig.9 Rate cycling performances of $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic

$\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃陶瓷的制备工艺和含碳量相同, 大孔结构也相同, 其差别仅是后者含有铁元素形成的 Fe_2SiO_4 纳米晶体以及 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子修饰 SiO_2 网络, 因而从这些测试结果可以得到结论: 铁元素的加入显著提高了非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 材料的电化学反应动力学, 能促进非晶态 SiO_2 材料实现可逆储锂过程。可以认为铁元素从以下几方面促进 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷的可逆储锂动力学: 第一, 由于 SiO_2 是典型的绝缘体(低介电常数材料), 如果在原子层次和纳米尺度上能促进电荷迁移, 就能使材料的电导高于纯 SiO_2 绝缘体, 就可提高材料的可逆储锂动力学。由于正交 Fe_2SiO_4 的导电性具有各向异性^[32], 其导电性应该高于 SiO_2 。例如, Fe_2SiO_4 的另一种正交结构的晶体(空间群 $Pmnb(62)$)材料作为锂离子电池负极材料时, 也具有较好的倍率充放电性能^[26]; 而本工作中 Fe_2SiO_4 的单斜结构与其正交结构

相比,其晶胞参数中的 a 、 b 、 c 相同,仅 β 由 90° 变为 91° ,可认为是赝正交结构,以电荷迁移为导电机制的这两种晶体导电性应该类似,其导电性也应该高于 SiO_2 。第二, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子进入玻璃网络,增加网络的非桥氧键,为锂离子的迁移提供了便利,这样,使玻璃在原子分子层次上提高了锂离子导电性,这已经在几种含铁元素离子的 SiO_2 玻璃体系得到证实^[33-35];第三, Fe_2SiO_4 纳米晶体在非晶态 SiO_2 中形成相界,使电子和锂离子沿相界传输更容易,在纳米尺度上提高锂离子导电性。

为了验证这些观点,我们测试了2种材料的电化学阻抗谱(EIS),结果如图10所示, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷的阻抗谱低频段的半圆直径明显较小, $\text{SiO}_2@\text{C}$ 玻璃的阻抗实部为 $140\ \Omega$, 而 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷则为 $73\ \Omega$; $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷高频段的直线斜率也明显大于 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料,扩散控制的玻璃陶瓷材料的电荷扩散速率明显增加,即 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷材料在原子分子层次或纳米规模上的导电性明显地高于非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料。这种现象在存在于 $\text{Fe}_7\text{Si}_{10}/\text{Li}_2\text{FeSiO}_4@\text{C}$ 正极材料中^[21]。正是由于纳米晶体 Fe_2SiO_4 在纳米尺度上提高了材料的电导率,有利于电化学反应过程中产生的电荷传输,才能使电化学反应持续地进行,实现了可逆储锂过程。在本工作中, SiO_2 电极材料是具有三维大孔结构的亚微米尺寸颗粒,这样的结构使电池生产中的电极涂

布工艺比纳米粒子更为有利,可以极大地提高电极的均匀性。实验获得的 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷的比容量与特征尺寸在 $20\ \text{nm}$ 以下的非晶态 SiO_2 纳米粒子^[11-13]的比容量相当,低于非晶态 SiO_2 纳米管^[15],可能与大孔的孔壁较厚有关,虽然没有充分利用 SiO_2 活性物质,但与相同颗粒尺寸的非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料相比,极大地促进了电极反应动力学,促进材料的可逆储锂过程的进行。如果进一步减小大孔孔壁的厚度(最厚处),有可能提高 SiO_2 基玻璃陶瓷负极材料的比容量和倍率充放电性能。

3 结 论

利用聚苯乙烯胶晶作为有机铸模,采用溶胶凝胶法和纳米铸造途径制备出了含铁元素的 SiO_2/PS 凝胶,在氩气氛炉中 $650\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后,尺寸为 $30\ \text{nm}$ 的纳米晶体从中结晶析出,铁元素以 Fe^{2+} 存在于 Fe_2SiO_4 晶体中,另一部分以 Fe^{3+} 存在于二氧化硅玻璃网络中,形成三维有序大孔结构 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷复合材料。与不含铁元素的非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 三维有序大孔复合材料相比, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 纳米玻璃陶瓷的导电性比非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 高,铁元素的加入有助于实现绝缘 SiO_2 材料的可逆储锂过程,意味着亚微米尺寸的 SiO_2 基纳米玻璃陶瓷可以作为锂离子电池负极材料。

参考文献:

- [1] Szczec J R, Jin S. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:56-72
- [2] FU Ping-Ping(伏萍萍), SONG Ying-Jie(宋英杰), ZHANG Hong-Fang(张宏芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(10):1823-1827
- [3] Hwa Y, Kim W S, Hong S H, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **71**:201-205
- [4] Kim H, Seo M, Park M H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:1-5
- [5] Yang Z C, Guo J C, Xu S M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**,**28**:40-43
- [6] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3**: 31-35
- [7] Chockla A M, Harris J T, Akhavan V A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:20914-20921
- [8] Wen Z, Lu G H, Mao S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**, **29**:67-70
- [9] Kim W S, Hwa Y, Shin J H, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:4297-4302

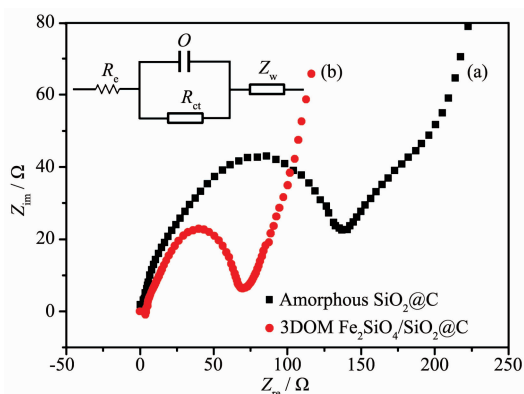


图10 非晶态 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料 (a)和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米玻璃陶瓷 (b)三维有序大孔材料在第2圈循环放电50%时测试的EIS图

Fig.10 Nyquist plots of amorphous $\text{SiO}_2@\text{C}$ composite (a) and $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2@\text{C}$ nano-glass-ceramic (b) samples measured at 50% state of discharge during the 2nd cycle

- [10]Guo B K, Shu J, Wang Z X, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1876-1878
- [11]Liang Y, Cai L, Chen L, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**:3971-3975
- [12]Yao Y, Zhang J, Xue L, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:10240-10243
- [13]Chang W S, Park C M, Kim J H, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:6895-6899
- [14]Wang J, Zhao H L, He J C, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:4811-4815
- [15]Favors Z, Wang W, Bay H H, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**:4605
- [16]Yan N, Wang F, Zhong H, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**:1568
- [17]Li D L, Zhang L Y, Yao X. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**,**354**:1774-1779
- [18]Li D L, Kong L B, Zhang L Y, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**,**271**:45-55
- [19]Li D L, Tian M, Xie R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**582**:88-95
- [20]LI Dong-Lin(李东林), TIAN Miao(田苗), LI Qian(李倩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(9):1903-1908
- [21]Li D L, Xie R, Tian M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**:4375-4383
- [22]Li D L, Zhang W, Sun R, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**:12202-12214
- [23]Li D L, Tian M, Xie R, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:3302-3308
- [24]Cui J F, Qing C X, Zhang Q T, et al. *Ionics*, **2014**,**20**(1):23-28
- [25]Li D L, Yong H T H, Xie R, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(67):35541-35545
- [26]Zhang Q T, Ge S W, Xue H T, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:58260-58264
- [27]Yamashita T, Hayes P. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**254**:2441-2449
- [28]Nakatsuka Y, Akamatsu H, Murai S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**,**53**:1-5
- [29]Wang J, Li D L, Fan X Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**,**516**:33-37
- [30]Xu X, Cao R, Jeong S, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:4988-4991
- [31]Xiong Q Q, Lu Y, Wang X L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**,**536**:219-225
- [32]Tsai T L, Markgraf S A, Dieckmann R. *J. Cryst. Growth*, **1996**,**169**:759-763
- [33]Konon M Y, Stolyar S V. *Glass Phys. Chem.*, **2015**,**41**:665-667
- [34]Shuan F, Zhou S, Chan Y, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**,**52**:435-445
- [35]Murawski L. *J. Mater. Sci.*, **1982**,**17**:2155-2163