

LiFeSO₄F/石墨烯复合材料的制备与电化学性能

郭 维¹, 殷雅侠¹, 张亚利^{1,2}, 万立骏¹, 郭玉国^{1*}

(1. 中国科学院化学研究所, 分子纳米结构与纳米技术国家重点实验室, 北京 100190;

2. 潍坊威能环保电源有限公司, 山东 寿光 262705)

摘要: 分别以FeSO₄·H₂O、FeSO₄·4H₂O和FeSO₄·7H₂O为原料与LiF在四甘醇介质中反应制得LiFeSO₄F, 用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征LiFeSO₄F的结构和形貌. 热重分析表明LiFeSO₄F在400℃开始分解. XRD结果表明, 以FeSO₄·4H₂O和FeSO₄·7H₂O为原料, 多个结晶水的存在可以延缓原料的脱水过程, 有利于消除产物中FeSO₄杂相的生成. 利用循环伏安(CV)、电化学交流阻抗(EIS)和充放电实验测试材料的电化学性能, 发现加入石墨烯后可以促进LiFeSO₄F的电化学活性, 提高材料的比容量、倍率性能和循环性能.

关键词: 锂离子电池; LiFeSO₄F; 石墨烯; 电化学性能; 正极材料

中图分类号: TM911

文献标识码: A

锂离子电池因其高工作电压和高能量密度广泛应用于便携式电子产品、电动工具和电动汽车等领域^[1-5]. 电极材料是决定锂离子电池性能的重要因素之一. 相对于负极材料, 正极材料研究遇到更多的挑战, 如高电压窗口、高比容量、良好的倍率性能、循环寿命、价廉和安全性等^[6-11]. 传统的正极材料主要有层状结构(LiCoO₂)、尖晶石型结构(LiMn₂O₄)和橄榄型结构(LiFePO₄)等^[12-17]. 但是, 随着锂离子电池应用领域的不断拓宽, 迫切需要研制新型的电极材料来满足日益增长的应用需求. 最近, Tarascon等报道一类新颖的羟磷酸铁锂型结构材料LiMSO₄F(M=3d metals), 其中LiFeSO₄F呈现出优异的电化学性能^[18-19]. 与LiFePO₄比较, LiFeSO₄F的充放电平台3.6V, 略高于LiFePO₄的, 是一种有应用前景的正极材料. 该文献以FeSO₄·H₂O和LiF为原料, 用离子液体EMI-TFSI(1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)作反应媒介, 300℃反应5h得到产品. 在该方法中, 反应物中消除+3价铁对反应的成功极为关键^[18]. 由于离子液体价格昂贵, 且有毒性, 考虑到四甘醇的

沸点为315℃, 具有一定的还原性, 作为反应媒介可以防止亚铁氧化为+3价铁. 故在后续文献中报道了以四甘醇为反应媒介, 同样取FeSO₄·H₂O和LiF为原料制备LiFeSO₄F^[20]. 为了进一步拓宽原材料的种类, 本实验以FeSO₄·H₂O、FeSO₄·4H₂O和FeSO₄·7H₂O为原料, 分别与LiF在四甘醇中反应得到LiFeSO₄F, 并考察了含不同结晶水的原料对合成产物纯度的影响.

另外, 由于石墨烯有着优异的电化学性能, 可以与电极材料复合形成三维混合导电网络^[21-27]. 为促进LiFeSO₄F的电化学活性, 本文进一步将LiFeSO₄F与石墨烯复合, 并测试了复合材料的电化学性能.

1 实验

1.1 材料制备

FeSO₄·4H₂O制备: 配制FeSO₄·7H₂O(99.99%, Alfa Aesar)饱和溶液, 升温至75℃, 加入乙醇水溶液(V(C₂H₅OH):V(H₂O)=2:1), 搅拌冷却得到淡黄色固体.

FeSO₄·H₂O制备: 称取适量FeSO₄·7H₂O固

体,在 H_2/Ar 气氛中,120 $^\circ\text{C}$ 下加热 3 h,得到灰绿色固体.

LiFeSO₄F 制备:反应瓶中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 7$) 和 LiF (1:1.15, by mol),加入四甘醇,超声分散 30 min,静置 30 min,30 min 内升温至 230 $^\circ\text{C}$. 反应 60 h 后,离心,加入二氯甲烷洗涤,离心分离 3 次. 干燥,得到黄白色粉末状固体.

LiFeSO₄F/石墨烯复合物制备:取适量的 LiFeSO_4F ,加入石墨烯分散液,混合均匀,干燥即可.

1.2 材料表征

XRD 分析使用 Rigaku D/mas-2500 Cu K_α X 射线衍射仪($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$),检测条件为 40 kV, 200 mA,扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ). JEOL-6701F 型扫描电镜和 JEOL JEM-1011 型透射电镜观察材料形貌. 使用 NETZSCHSTA 409 PG/PC 型热重分析仪测试材料热稳定性,测试条件为氮气氛,升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.3 电化学性能测试

按 7:2:1 (by mass) 称取 LiFeSO_4F 、碳黑和 PVDF,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分研磨,调成浆料后均匀涂布于铝箔(Goodfellow, 99.6%)上,烘干即得正极片. 金属锂为负极. 将正极片与金属锂片,电解液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 溶于 EC/DEC/DMC (1:1:1, by mass)) 和隔膜(Whatman)在高纯氩气手套箱中组装成 Swagelok-type 型电池.

用 Parstat 2273 作循环伏安(CV)测试,扫描速率 0.2 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压区间 2.5 ~ 4.2 V(vs. Li^+/Li).

用 Parstat 2273 作电化学交流阻抗(EIS)测试,频率范围 10 mHz ~ 100 kHz.

恒流充放电测试用 Arbin BT2000 测试系统,电压区间 2.5 ~ 4.2 V(vs. Li^+/Li).

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 分别示出 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 LiFeSO_4F (B) 的热重分析图谱. 由图可见, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 25 ~ 50 $^\circ\text{C}$ 损失 20% 的质量,对应于 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 失去 3 个结晶水,变成 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 温度由 50 $^\circ\text{C}$ 升至 150 $^\circ\text{C}$,进一步损失 20% 的质量,对应的是 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 失去 3 个结晶水,变成 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 至 200 ~ 250 $^\circ\text{C}$ 之间,则是 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进一步脱水变成无水 FeSO_4 . 一旦 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 变成无水 FeSO_4 ,则难以再与 LiF 反应得到 LiFeSO_4F ^[18]. 因此,本实验中选择在 230 $^\circ\text{C}$ 下反应 60 h,以利得到 LiFeSO_4F .

对产物 LiFeSO_4F (图 1B),在 380 $^\circ\text{C}$ 时,质量损失 1.8%;在 400 ~ 700 $^\circ\text{C}$ 之间,质量损失 27%. 表明 LiFeSO_4F 有较好的热稳定性,作为电极材料可以满足电池的实际应用需求;高于 400 $^\circ\text{C}$ 后,产物开始分解,意味采取经典的高温固相反应难以制得 LiFeSO_4F .

2.2 XRD 分析

图 2 为以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 LiF 反应得到的 LiFeSO_4F (A),以 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 LiF 反应得到的 LiFeSO_4F (B) 以及 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C) 的 XRD 图谱. 如图 2A 和 2B,用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

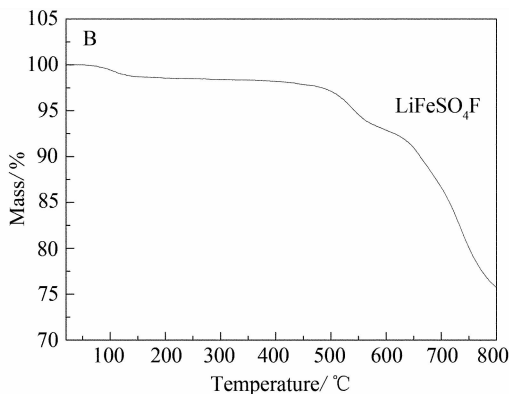
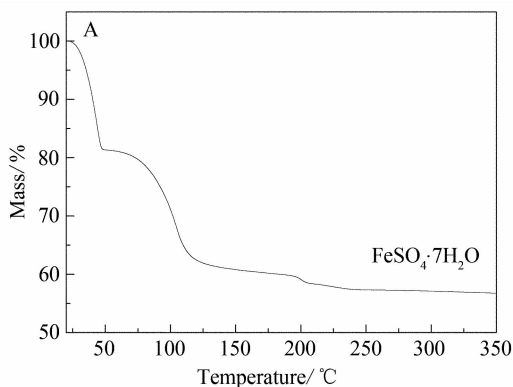


图 1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 LiFeSO_4F (B) 的热重分析图谱

Fig. 1 TGA curves of the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) and LiFeSO_4F (B)

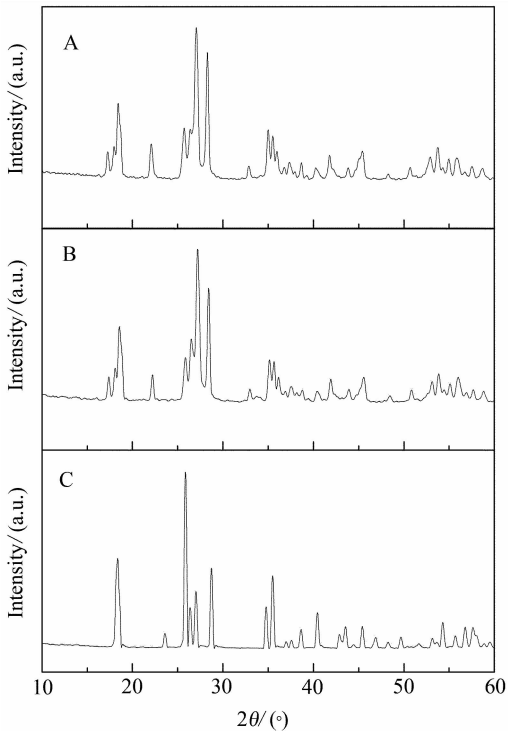


图 2 以 FeSO₄ · 7H₂O 与 LiF 反应得到的 LiFeSO₄F (A), 以 FeSO₄ · 4H₂O 与 LiF 反应得到的 LiFeSO₄F(B)和 FeSO₄ · H₂O(C)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LiFeSO₄F (A) prepared by reacting FeSO₄ · 7H₂O with LiF, LiFeSO₄F (B) prepared by reacting FeSO₄ · 4H₂O with LiF, and FeSO₄ · H₂O (C)

与 LiF 反应得到的 LiFeSO₄F 各衍射峰均与文献报道的 LiFeSO₄F 特征衍射峰一致^[18], 而且其特征峰与 FeSO₄ · H₂O (图 2C) 的相类似. 这表明, LiFeSO₄F 和 FeSO₄ · H₂O 有着类似的晶体构型. Li 据此推测, 反应过程中 FeSO₄ · H₂O 中的 H⁺ 被 LiF 的 Li⁺ 置换, 而 OH⁻ 则被 F⁻ 置换^[18]. 另据热重分析 (图 1) 可知, FeSO₄ · 7H₂O 或 FeSO₄ · 4H₂O 与 LiF 反应时, 二者都首先失去水, 生成 FeSO₄ · H₂O, 再进一步与 LiF 反应得到产物. 但是实验时发现, 如果直接用 FeSO₄ · H₂O 与 LiF 反应, 则产物的 XRD 分析发现, 在 2θ 角为 20°, 24°, 25° 等处都出现了弱的表征, 为少量无水 FeSO₄ 的特征峰 (如图 3 所示). 而用 FeSO₄ · 7H₂O 或 FeSO₄ · 4H₂O 与 LiF 反应, 则可避免无水 FeSO₄ 的生成. 显然用 FeSO₄ · 4H₂O 或 FeSO₄ · 7H₂O 作原料合成 LiFeSO₄F 可延缓 FeSO₄ · H₂O 脱水作用.

2.3 形貌表征

图 4 为所得 LiFeSO₄F 的 SEM (A) 和 TEM (B)

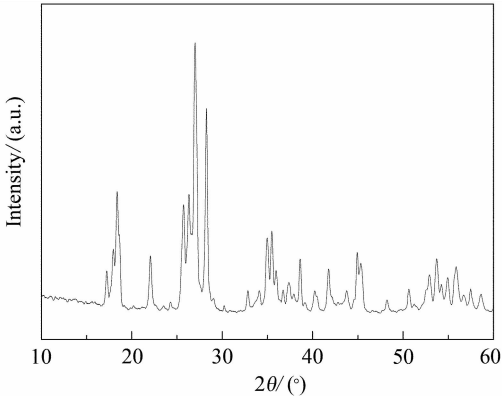


图 3 以 FeSO₄ · H₂O 与 LiF 反应得到的 LiFeSO₄F 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of LiFeSO₄F prepared from the reaction of FeSO₄ · H₂O and LiF

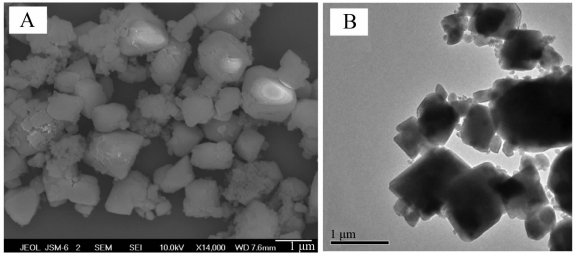


图 4 LiFeSO₄F 的 SEM (A) 和 TEM (B) 照片

Fig. 4 SEM (A) and TEM (B) images of the as-obtained LiFeSO₄F

照片. 可以看出, LiFeSO₄F 的形貌为方形粒子, 尺寸在 1 μm 以下, 形状完整, 边界清晰.

图 5A、5B 分别为 LiFeSO₄F 和 LiFeSO₄F/石墨烯复合材料电极片的 SEM 照片. 从复合材料 (图 5B) 可见, 大的 LiFeSO₄F 颗粒包裹在石墨烯的片层结构中, 而且分散均匀. 另外, 图 5A、B 两图中显示的较小颗粒 (50 nm 左右), 应是加入的碳黑导电添加剂.

2.4 循环伏安和电化学交流阻抗表征

图 6 分别给出 LiFeSO₄F (A) 和 LiFeSO₄F/石墨烯复合材料 (B) 电极的前 3 周循环伏安扫描曲线及其电化学交流阻抗图谱 (C). 如图, 对 LiFeSO₄F/石墨烯复合材料 (图 6B), 其氧化峰和还原峰的峰电位差 ΔE = 0.4 V, 而 LiFeSO₄F 电极的峰电位差 ΔE = 0.5 V, 这是由于加入石墨烯后增加了材料的导电性能, 减小了极化, 循环稳定性也更好. 此外, 从电化学交流阻抗图谱 (图 6C) 看, 电极材料的阻抗由 LiFeSO₄F 的 84.5 Ω 变为 LiFeSO₄F/石墨烯的 71.5 Ω, 也进一步佐证

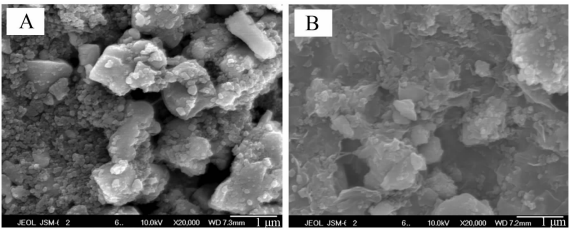


图 5 LiFeSO₄F (A) 和 LiFeSO₄F/石墨烯复合材料 (B) 的电极片 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the LiFeSO₄F (A) and LiFeSO₄F/graphene (B) electrodes

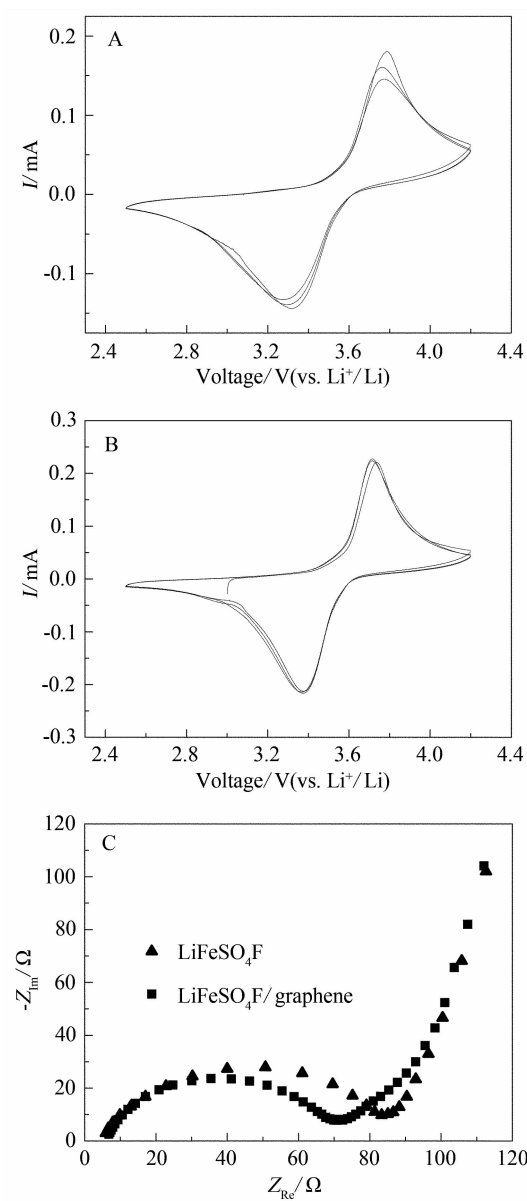


图 6 LiFeSO₄F (A) 和 LiFeSO₄F/石墨烯复合材料 (B) 的循环伏安曲线及其电化学交流阻抗图谱 (C)

Fig. 6 CV curves of the LiFeSO₄F (A), LiFeSO₄F/graphene (B) and their EIS curves (C)

了石墨烯的加入改善了电极材料的导电性.

2.5 充放电性能

图7分别给出LiFeSO₄F和LiFeSO₄F/石墨烯复合材料在0.05C下的首圈充放电曲线(A)及此2种材料的倍率性能(B)和0.1C条件下循环性能(C).图中,LiFeSO₄F的充放电平台出现在3.6V左右.加入石墨烯后,极化明显变小,放电比容量增加到为97 mAh·g⁻¹(图7A).相应的LiFeSO₄F/

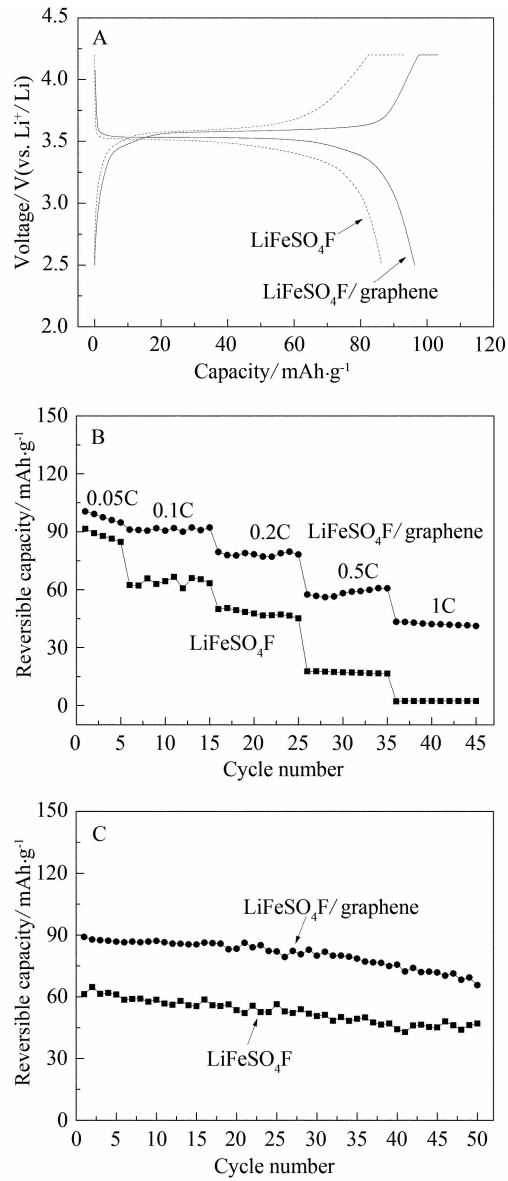


图 7 LiFeSO₄F 和 LiFeSO₄F/石墨烯复合材料在 0.05C 下的充放电曲线(A)及其倍率性能(B)和在 0.1C 下循环性能(C)

Fig. 7 Charge-discharge profiles of the LiFeSO₄F and LiFeSO₄F/graphene at 0.05C (A) and their rate capabilities (B) and cycle performances at 0.1C (C)

石墨烯复合材料比 LiFeSO₄F 表现出了更优异的倍率性能(图 7B)和循环性能(图 7C)。

3 结 论

分别以 FeSO₄ · H₂O、FeSO₄ · 4H₂O 及 FeSO₄ · 7H₂O 为原料,以四甘醇为反应媒介与 LiF 反应,制得 LiFeSO₄F。比较合成产物 LiFeSO₄F 的成分结构,发现以 FeSO₄ · H₂O 为原料得到的产物含有较多的无水 FeSO₄ 杂相。而以 FeSO₄ · 4H₂O 或 FeSO₄ · 7H₂O 为原料,未检测到无水 FeSO₄ 的存在。即以此二者作为原料可延缓 FeSO₄ · H₂O 的脱水作用,可以得到较纯的产物。

将 LiFeSO₄F 和石墨烯复合,可明显改善 LiFeSO₄F/石墨烯复合电极的电子导电性,提高 LiFeSO₄F 的电化学活性、比容量、倍率性能和循环性能。

参考文献(References):

- [1] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(5): 366-377.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2878-2887.
- [4] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [5] Poizat P, Dolhem F. Clean energy new deal for a sustainable world: From non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6): 2003-2019.
- [6] Tarascon J M. Key challenges in future Li-battery research[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2010, 368(1923): 3227-3241.
- [7] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [8] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, et al. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(2): 269-284.
- [9] Marom R, Amalraj S F, Leifer N, et al. A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 9938-9954.
- [10] Manthiram A. Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(3): 176-184.
- [11] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [12] Li H, Wang Z X, Chen L Q, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(45): 4593-4607.
- [13] Wu X L, Jiang L Y, Cao F F, et al. LiFePO₄ nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: Superior cathode material for electrochemical energy-storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(25/26): 2710-2714.
- [14] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 939-954.
- [15] Li X X, Cheng F Y, Guo B, et al. Template-synthesized LiCoO₂, LiMn₂O₄ and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ nanotubes as the cathode materials of lithium ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(29): 14017-14024.
- [16] Wei G Z, Lu X, Ke F S, et al. Crystal habit-tuned nanoplate material of Li[Li_{1/3-2x/3}Ni_xMn_{2/3-x/3}]O₂ for high-rate performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(39): 4363-4367.
- [17] Park O K, Cho Y, Lee S, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1621-1633.
- [18] Recham N, Chotard J N, Dupont L, et al. A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(1): 68-74.
- [19] Tarascon J M, Recham N, Armand M, et al. Hunting for better Li-based electrode materials via low temperature inorganic synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 724-739.
- [20] Tripathi R, Ramesh T N, Ellis B L, et al. Scalable synthesis of tavorite LiFeSO₄F and NaFeSO₄F cathode materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(46): 8738-8742.
- [21] Cao F F, Guo Y G, Wan L J. Better lithium-ion batteries with nanocable-like electrode materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1634-1642.
- [22] Guo W, Yin Y X, Xin S, et al. Superior radical polymer cathode material with a two-electron process redox re-

- action promoted by graphene [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5221-5225.
- [23] Zhang L S, Jiang L Y, Yan H J, et al. Mono dispersed SnO_2 nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(26): 5462-5467.
- [24] Wang B, Wu X L, Shu C Y, et al. Synthesis of CuO /graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(47): 10661-10664.
- [25] Wang H, Cui L F, Yang Y, et al. Mn_3O_4 -graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(40): 13978-13980.
- [26] Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1113-1132.
- [27] Guo Y G (郭玉国), Wang Z L (王忠丽), Wu X L (吴兴隆), et al. Nano/micro-structured electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2010, 16(2): 119-124.

Synthesis and Electrochemical Properties of LiFeSO_4F /Graphene Composite as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

GUO Wei¹, YIN Ya-xia¹, ZHANG Ya-li^{1,2}, WAN Li-jun¹, GUO Yu-guo^{1*}

(1. *Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *Weifang Wina Green Power CO., Ltd., shouguang 262705, shangdong, China*)

Abstract: LiFeSO_4F was successfully synthesized from the reaction of $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 4, 7$) with LiF in tetraethylene glycol media through a facile low temperature method. The structures and microscopic features of the products were characterized by XRD, SEM and TEM. TGA result shows good thermal stability of the as-prepared LiFeSO_4F . No diffraction peaks of FeSO_4 are observed in the as-prepared products with the starting material of either $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, which should be ascribed to delaying the release of H_2O from the hydrated compounds. Cyclic voltammetry curves and electrochemical impedance spectroscopy results prove that the LiFeSO_4F /graphene composite exhibits less electrochemical polarization and smaller impedance than those of pure LiFeSO_4F , in which the graphene serves as the electronic conductivity support to enhance the lithium storage properties. The LiFeSO_4F /graphene composite shows a high specific capacity, good rate capability and cycling stability compared with the pure LiFeSO_4F .

Key words: lithium-ion battery; LiFeSO_4F ; graphene; electrochemical performances; cathode material