

# 离子液体热合成法制备钒酸铁及其电化学性能

赵 鹞, 李忠英, 雷福红, 张宇婷, 李世友

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑酸溴盐 ([Bmim]Br) 为反应溶剂, 采用离子液体热合成法制备了钒酸铁前驱体, 通过煅烧和后处理成功地合成了粒径均一、排布密集的  $\text{FeVO}_4$  纳米颗粒。采用 SEM、XRD、XPS、TEM、 $\text{N}_2$  吸附-脱附对材料的结构和形貌进行了表征。以  $\text{FeVO}_4$  纳米颗粒为负极材料构建了锂离子电池, 采用恒流充电放电测试、循环伏安法 (CV) 和电化学阻抗对电池进行了电化学性能评价。结果表明,  $\text{FeVO}_4$  电极作为锂离子电池负极材料在高电流密度下表现出优异的循环性能和电化学性能, 其在 300 mA/g 电流密度下的初始放电比容量为 1471.58 mA·h/g, 在 300 mA/g 下循环 100 次后, 仍获得 783.00 mA·h/g 的高比容量, 其优异的电化学性能可能归因于电极材料的纳米级尺寸。

**关键词:** 钒酸铁; 离子液体热合成法; 锂离子电池; 负极材料; 有机电化学

**中图分类号:** TM912; TB383.1; TQ138.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1354-08

## Ionothermal synthesis and electrochemical performance of ferric vanadate

ZHAO Yu, LI Zhongying, LEI Fuhong, ZHANG Yuting, LI Shiyou

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:**  $\text{FeVO}_4$  nanoparticles with uniform particle size were successfully synthesized from calcination and post-treatment of the ferric vanadate precursor, which was prepared by ionothermal synthesis method using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([Bmim]Br) as reaction solvent. The structure and morphology of the obtained samples were then characterized by SEM, XRD, XPS, TEM and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption. The  $\text{FeVO}_4$  nanoparticles were further used as anode material to construct lithium-ion batteries, and the electrochemical performance of the battery was evaluated by constant current charging and discharging test, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance. The results showed that the  $\text{FeVO}_4$  electrode showed excellent cycling and electrochemical performance at high current density, with an initial discharge capacity of 1471.58 mA·h/g at 300 mA/g. After 100 cycles at 300 mA/g, a high specific capacity of 783.00 mA·h/g was obtained. This excellent electrochemical performance might be attributed to the nanoscale size of the electrode material.

**Key words:** ferric vanadate; ionothermal synthesis method; lithium-ion batteries; anode materials; electro-organic chemistry

随着社会科技的发展, 新型可再生能源和高效储能材料发展迅速。锂离子电池 (LIBs) 因其循环寿命长及能量密度高而逐渐取代铅酸电池, 成为便携式电子产品市场的主要推动力, 并在电动汽车行业有较大的发展空间<sup>[1-2]</sup>。石墨的层状结构虽然有助于锂离子在充放电过程的嵌入和脱嵌, 但其理论

比容量仅为 372 mA·h/g, 难以满足各种消费电子设备不断增长的大容量需求。由此, 研究者在努力寻找可提供更高容量和更好倍率性能的替代电极材料<sup>[3-4]</sup>。过渡金属氧化物 (TMOs) 因其成本低、环境友好、理论容量高和安全性能好而被广泛关注。铁和钒在地壳中含量丰富, 这使钒酸铁 ( $\text{FeVO}_4$ ,

Fe-V-O 复合氧化物) 价格比大多数其他过渡金属基电极材料便宜得多<sup>[5-8]</sup>。而结合过渡金属的复合钒氧化物和钒酸盐, 由于钒具有多重价态及过渡金属的氧化还原性, 以及金属氧化物和钒氧化物的协同效应和 M-O-V 的骨架结构, 比单独的金属氧化物或钒氧化物具有更优异的电化学性能<sup>[9]</sup>。因而,  $\text{FeVO}_4$  有望成为一类较有前景的廉价电极替代品。

常见的  $\text{FeVO}_4$  材料是以  $\text{Fe}^{2+}$  占据四面体位置和  $\text{V}^{3+}$  占据八面体位置组成的尖晶石结构。 $\text{FeVO}_4$  因其铁的来源广、成本低廉和弱毒性, 被证明用于锂离子电池负极材料是有潜力的<sup>[10-11]</sup>。 $\text{Fe}$  和  $\text{V}$  在电荷存储过程中均具有电化学活性, 但是在锂化/去锂化结束时可能会生成纳米级的晶体氧化物, 而不是金属铁和钒, 这与常规的转化反应本质上是不同的, 无定形  $\text{FeVO}_4$  表现出较大的电极比容量 (2 A/g 时比容量为 180 mA·h/g) 和稳定的循环性能 (2000 次循环后可保持 99.8% 的库仑效率)<sup>[12-14]</sup>。一般来说, 电极材料的电化学性能取决于制备方法、颗粒的尺寸和形状以及形态。目前,  $\text{FeVO}_4$  的制备方法主要有水热法<sup>[15-16]</sup>、共沉淀法<sup>[17]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[18]</sup>等。NIU 等<sup>[14]</sup>通过溶剂热法合成了无定形  $\text{FeVO}_4$  微球, 其在 0.3 A/g 经过 2000 次循环后比容量可保持在 252.9 mA·h/g。SHAD 等<sup>[19]</sup>采用水热和热处理相结合的方法合成了尖晶石状石墨烯, 其具有 1302.3 mA·h/g 的初始放电比容量, 经过 100 次循环后保持 1046.5 mA·h/g 的高比容量。YAN 等<sup>[20]</sup>通过水热和退火处理制备了离子钒氧化物  $\text{FeVO}_4$ , 在 75 mA/g 下, 其充放电比容量分别为 527、870 mA·h/g, 循环 100 次后分别保持在 432、430 mA·h/g。徐继开等<sup>[21]</sup>通过真空辅助过滤的简单方法, 将  $\text{FeVO}_4$  纳米棒和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) 片结合, 制备了柔性的  $\text{FeVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (FVO/MX) 膜电极, 该电极材料在 0.1 A/g 的电流密度下, 循环 250 次后, 其充放电可逆比容量分别为 115 和 1179 mA·h/g。LIU 等<sup>[22]</sup>通过离子交换-液相沉淀法成功合成了非晶态  $\text{FeVO}_4$  纳米颗粒, 其比容量在 0.1 mA/g 下达到了 275 mA·h/g。SI 等<sup>[23]</sup>采用液相沉淀法合成了无定形和结晶  $\text{FeVO}_4$  纳米颗粒。无定形  $\text{FeVO}_4$  具有 215 mA·h/g 的初始放电比容量, 并且在 50 mA/g、2.0~4.0 V 范围内, 循环 40 圈后, 库仑效率为 78%。非晶态材料比晶态材料拥有更低的电荷转移电阻、更高的倍率性能和更好的容量保持率<sup>[24]</sup>, 主要归因于非晶颗粒表面的较短锂离子扩散距离和高电子传导率。总的来说, 具有独特结构设计的纳米  $\text{FeVO}_4$  具有高的比表面积和优异的电子传输性能。但高温、高压的水热合成条件使实验过程具有危险性; 沉淀法由于需要添加模板才能获得特定的形态或减小粒径, 使反应体系更加复杂。离子液体

热合成法具有合成条件温和、可操作温度范围宽、操作方便、安全可靠等特点, 优于传统的水热合成法和有机溶剂热合成法, 因而被逐渐用于合成无机纳米材料<sup>[25-28]</sup>。此外, 离子液体种类繁多, 循环可利用性高。因此, 离子液体热合成法比水热合成法具有更大的优势。

本文拟以无水  $\text{FeCl}_3$  和偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 为铁源和钒源、离子液体 (1-丁基-3-甲基咪唑溴盐, [Bmim]Br) 为反应溶剂, 采用离子液体热合成法来制备  $\text{FeVO}_4$  前驱体, 合成的前驱体经煅烧后, 制得活性  $\text{FeVO}_4$  材料, 对其制备条件进行优化。采用 XRD、XPS 等对其进行表征, 通过恒电流充放电测试其电化学性能, 以期获得具有高比容量的锂离子电池负极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、溴代正丁烷、乙酸乙酯, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; NaOH, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 金属锂片, AR, 天津中能锂业有限公司; 聚丙烯膜 (Celgard 2400), 三元材料公司; 聚偏氟乙烯 (相对分子质量  $1.1 \times 10^6$ ), AR, 广东烛光新能源科技有限公司; 碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、 $\text{LiPF}_6$ , AR, 上海易化学试剂有限公司。

DF-101S 恒温加热磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司; DZF-6020 真空干燥箱, 上海精宏设备有限公司; MT-ST-X-1 手套箱, 长沙米淇仪器有限公司; MRX-SF120 纽扣电池封装线, 深圳市铭锐祥自动化设备有限公司; BT2018R 电池测试系统, 湖北蓝博新能源设备股份有限公司; TG16-WS 台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; JSM-6701F 扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; ASAP 2020 比表面积及孔隙分析仪, 美国麦克仪器公司; Tecnai F20 场发射透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; X'pert PRO X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰帕纳科公司; EscaLab 250 Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

### 1.2 样品制备

以无水  $\text{FeCl}_3$  为铁源、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为钒源, 采用离子液体热合成法制备  $\text{FeVO}_4$  前驱体。具体操作如下: 将 1.62 g (0.01 mol) 无水  $\text{FeCl}_3$  和 1.17 g (0.01 mol)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶解在 43.82 g (0.2 mol) [Bmim]Br (自制) 中。在 80 °C 下加热 2 h 后, 得到黄色悬浮液, 用

10 mmol/L NaOH 水溶液调其 pH=4。然后, 将溶液的温度升高到 180 °C, 持续反应 72 h。反应结束后, 冷却至室温。加适量去离子水稀释, 之后室温过滤, 所得固体用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 而后置于真空干燥箱中 60 °C 下干燥 12 h, 将得的  $\text{FeVO}_4$  前驱体标记为 FVO-IL-pre。

固定其他条件不变, 考察悬浮液 pH (2、3 和 5) 对反应的影响。固定其他条件不变, 在 pH=4 下, 考察反应温度 (150、160、170、180 °C) 对反应的影响。在反应温度 180 °C、反应时间 72 h、pH=4 的条件下, 采用水热合成法在高压釜中制备  $\text{FeVO}_4$  前驱体 (FVO-W-pre) 作为对比样 (反应物用量与上述离子液体热合成法相同, 仅将离子液体替换成水)。将两种条件下获得的  $\text{FeVO}_4$  前驱体 (FVO-IL-pre 和 FVO-W-pre) 于 500 °C 空气氛围煅烧 5 h, 获得用作电极测试的最终电极材料, 分别记为 FVO-IL 和 FVO-W。

### 1.3 表征方法

**SEM 测试:** 采用 SEM 对样品的形貌进行观察, 样品用镀金机溅射镀金。**XPS 测试:** 采用单色  $\text{Al K}_\alpha$  射线 ( $h\nu=1486.6 \text{ eV}$ ) 进行测试, 在 150 W 直径上分析面积 400  $\mu\text{m}$  和通过能量 50 eV, 并用 284.8 eV 时的 C 1s 峰校准。**XRD 测试:** 在 XRD 中进行, 利用  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.1541 \text{ nm}$ )。**TEM 测试:** 使用最大放大倍数为  $1.0 \times 10^6$ , 测试电压为 200 kV。**BET 测试:** 用比表面积及孔隙分析仪测试 FVO-IL 和 FVO-W 的比表面积。

### 1.4 电化学性能测试

以不同反应条件下制备的  $\text{FeVO}_4$  材料为活性物质, 将其与导电炭黑、PVDF (0.2 g) 按质量比 8 : 1 : 1 混合, 加入约 0.4 g NMP 研磨 2 h, 涂覆在铜箔上烘干制成极片。以锂-金属铜箔为对电极, 活性材料为正极片, 金属锂片 (直径 15.6 mm、厚度 0.45 mm) 为负极片, 聚丙烯膜 (Celgard 2400) 为隔膜, 电解液为由碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯以体积比 1 : 1 混合液制成的 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ 。在一个由高纯度氩气保护的手套箱里组装成一块仿真电池。手套箱内的水分和氧质量浓度控制在  $0.1 \text{ mg/m}^3$  以下。

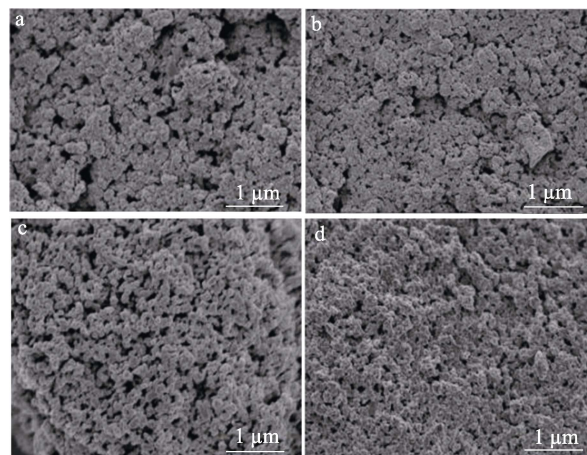
电池经密封静置 12 h 后在室温下采用电池测试系统进行恒流充电放电测试; 采用电化学工作站在开路电压下测量循环伏安 (CV) 曲线和电化学阻抗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品制备条件的优化

#### 2.1.1 pH 的优化

图 1 为在不同 pH 下离子液体热合成样品煅烧后的 SEM 图。



a—pH=2; b—pH=3; c—pH=4; d—pH=5

图 1 不同 pH 下离子液体热合成法制备的样品煅烧后的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of calcined samples prepared through ionothermal method at various pH

由图 1a 可知, 在 pH=2 时, 制备的样品粒径不均匀。由图 1b 可知, 当 pH=3 时, 得到尺寸较均匀的颗粒, 且颗粒直径较小。由图 1c 可知, 当 pH=4 时, 得到了大量粒径更小、尺寸更均匀的纳米颗粒, 且颗粒边界较清晰。由图 1d 可知, 得到的颗粒边界不清晰, 有黏连趋势。因此, 悬浮液的最佳 pH 为 4, 后续实验均选择 pH=4 进行实验。

在 pH=4、180 °C 条件下, 采用离子液体热合成法和水热合成法制备的前驱体及其煅烧后对应样品的 SEM 图如图 2 所示。

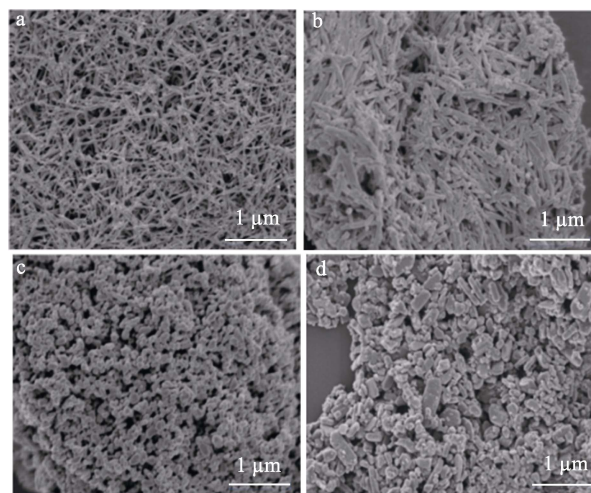


图 2 离子液体热合成法 (a) 和水热合成法 (b) 制备的前驱体及其煅烧后对应样品 (c、d) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of precursors prepared by ionothermal method (a) and hydrothermal method (b) and the corresponding samples after calcination (c, d)

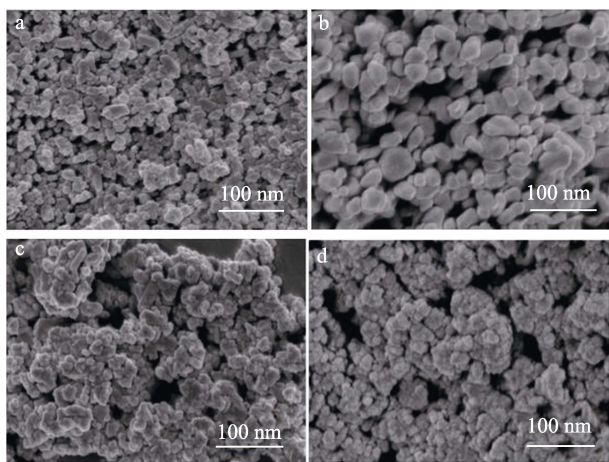
由图 2a 可以看出, 样品为尺寸均匀的纳米纤维形貌。而相同条件下, 水热合成法制备的前驱体虽也有一些纳米棒形貌, 但尺寸杂乱且黏连严重 (图



2b)。将两种样品煅烧后, 离子液体热合成法制备的样品形貌转变为规则且尺寸均匀的纳米颗粒(图 2c), 而水热合成法制备的样品煅烧后转变为不规则形貌且粒径较大的颗粒(图 2d)。纳米材料尺寸越小越能吸附足够多的锂离子, 从而有助于钒酸盐电极之间的反应<sup>[29]</sup>。因此, 可以预测, 以离子液体为反应溶剂比水更好。

### 2.1.2 反应温度的优化

图 3 为在离子液体中不同反应温度(150、160、170 和 180 °C)及 72 h 反应后合成样品(煅烧后)的 SEM 图。



a—150 °C; b—160 °C; c—170 °C; d—180 °C

图 3 通过离子液体热合成法在不同温度下制备的煅烧后样品的形貌

Fig. 3 SEM images of calcined samples prepared by ionothermal method at different temperatures

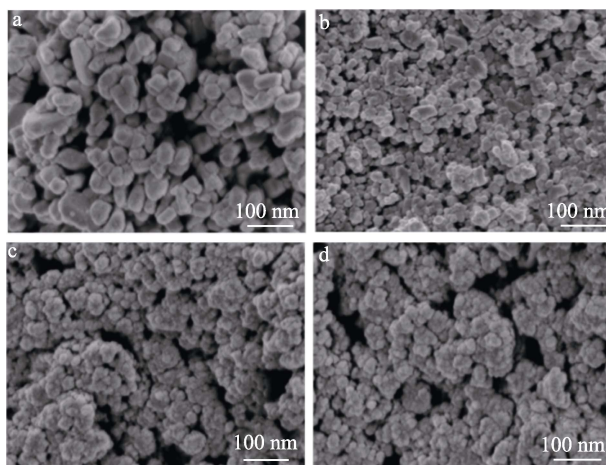
由图 3a 和 b 可知, 在 150 及 160 °C 时, 产物主要由粒径不均匀的椭球形颗粒组成。随着温度的升高, 颗粒的形状逐渐接近球形。当温度升高至 180 °C 时, 得到了尺寸均匀、类似球形的纳米颗粒(图 3d)。因此, 最佳反应温度为 180 °C。

### 2.1.3 反应时间的优化

固定其他条件不变, 在 pH=4 和 180 °C 条件下, 采用 SEM 测试了反应时间 36、48、60 和 72 h 合成材料的形貌, 结果见图 4。由图 4 可知, 随反应时间的增长, 产物的粒径逐渐变小, 且大部分产物为表面光滑、形态均匀的小球状结构。因此, 选择 72 h 为最佳反应时间。

对最优条件(pH=4、反应温度 180 °C 和反应时间 72 h)下制备的样品进行了粒径测试, 结果见图。由图 5 可以看出, FVO-IL 粒径比较均匀, 80% 颗粒直径( $d_p$ )为 32.12 nm。纳米颗粒之间的大比表面积可有效促进离子的传输, 也为活性位点的增加提供了极大可能, 为锂离子的存储提供更多机会, 进而提高电

极材料的电化学性能<sup>[30]</sup>。FVO-IL 独特的纳米结构可以作为电极表面积和电解质之间的“离子池”, 促进离子更快地嵌入, 增强导电性<sup>[31-32]</sup>。



a—36 h; b—48 h; c—60 h; d—72 h

图 4 离子液体热合成法在 180 °C 下不同反应时间制备的煅烧后样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of calcined samples prepared by ionothermal method at 180 °C for different reaction time

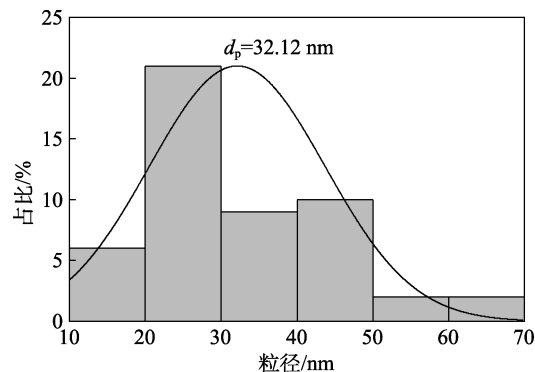


图 5 FVO-IL 的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of FVO-IL

## 2.2 XRD 分析

图 6 为 FVO-IL 和 FVO-W 的 XRD 谱图。

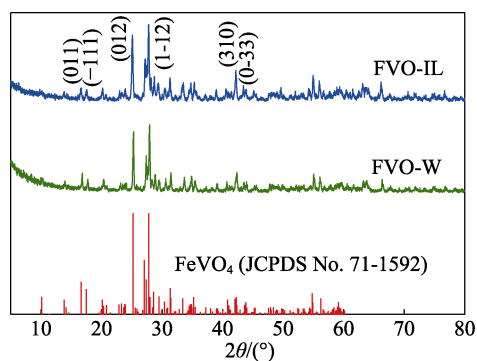


图 6 FVO-W 和 FVO-IL 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of FVO-W and FVO-IL

由图 6 可知,对于 FVO-IL,衍射峰在  $2\theta=16.63^\circ$ 、 $17.51^\circ$ 、 $20.35^\circ$ 、 $25.19^\circ$ 、 $42.06^\circ$ 、 $42.24^\circ$  处分别对应于  $\text{FeVO}_4$  的 (011)、(-111)、(012)、(1-12)、(310)、(0-33) 晶面 (JCPDS No. 71-1592)。因此, FVO-IL 的主要成分为  $\text{FeVO}_4$ 。对于 FVO-W,衍射峰的位置与  $\text{FeVO}_4$  标准卡片一致,各晶面衍射强度略有不同,表明二者物相类似,均为  $\text{FeVO}_4$ ,但暴露的晶面略有不同。

### 2.3 TEM 分析

图 7 为 FVO-IL 的 TEM 及 HRTEM 图。

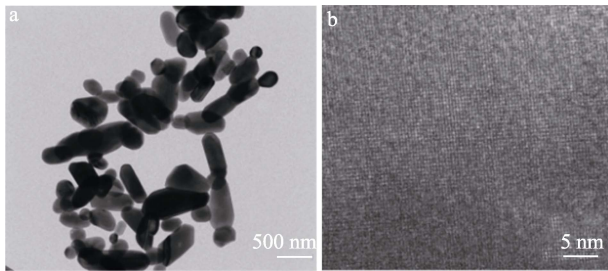


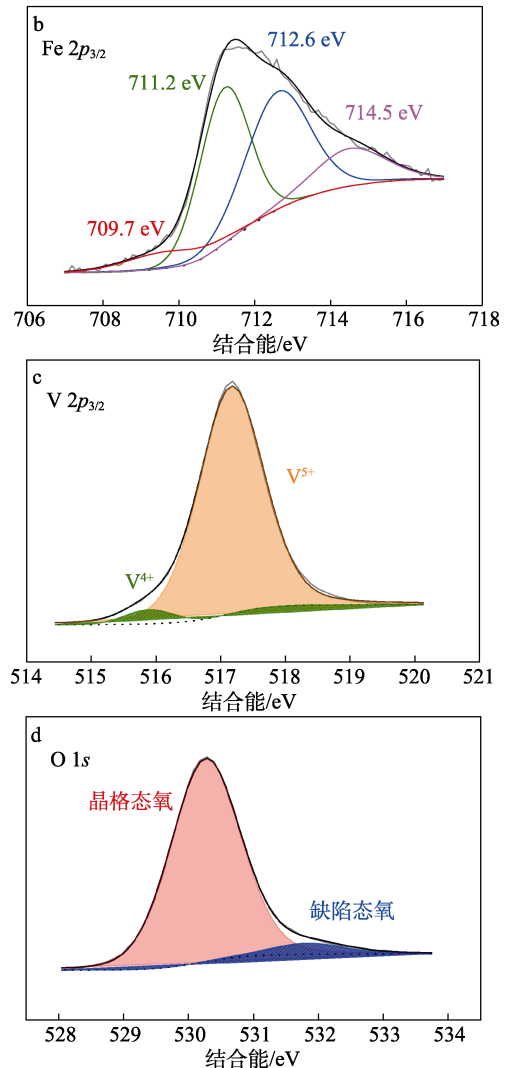
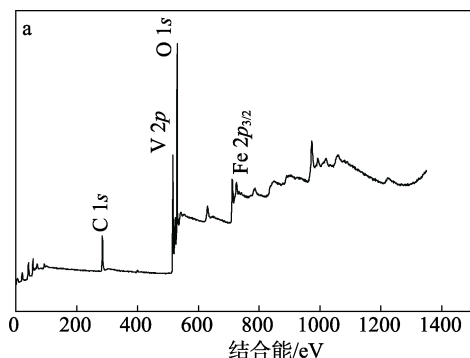
图 7 FVO-IL 的 TEM (a) 及 HRTEM 图 (b)  
Fig. 7 TEM (a) and HRTEM (b) images of FVO-IL

由图 7a 可以看到, FVO-IL 呈类微球形纳米颗粒,与上述 SEM 结果一致。由图 7b 可以看出,样品呈现出清晰可见的晶格条纹,晶面间距约为 0.437 nm,对应 (120) 晶面,表明  $\text{FeVO}_4$  是高度结晶的。

### 2.4 XPS 分析

图 8 为 FVO-IL 的 XPS 谱图。

$\text{FeVO}_4$  材料表面的铁主要以  $\text{Fe}^{3+}$  的形式存在,钒主要以  $\text{V}^{5+}$  的形式,类似于大块  $\text{FeVO}_4$ 。由图 8a 可见,在 284.6、517.6、531.8 和 714.5 eV 处分别有 4 个特征峰,分别对应了 C 1s、V 2p、O 1s 和 Fe 2p<sub>3/2</sub> 轨道。由图 8b 可见, Fe 2p<sub>3/2</sub> 在 714.5、712.6、711.2 和 709.7 eV 处有 4 个峰,与  $\text{Fe}^{3+}$  相符合,表明 Fe 在  $\text{FeVO}_4$  中的主要价态为 +3 价<sup>[33-34]</sup>。由图 8c 可见,在 517.2 和 515.9 eV 处的两个峰对应于  $\text{V}^{5+}$  和  $\text{V}^{4+}$ <sup>[35-36]</sup>,表明 V 在 FVO-IL 中主要以  $\text{V}^{5+}$  为主,仅有少量的  $\text{V}^{4+}$ 。由图 8d 可见, O 1s 有两个特征峰 531.8 和 530.3 eV,这归属于氧化物和表面羟基氧化物,分别对应于  $\text{FeVO}_4$  中晶格态氧和缺陷态氧<sup>[37]</sup>,这也证实少量低价态的  $\text{V}^{4+}$  是由缺陷态的氧引起的。根据以上结果,可以证实 FVO-IL 的成分主要为  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{V}^{5+}$ 。



a—全谱图; b—Fe 2p<sub>3/2</sub> 精细谱图; c—V 2p<sub>3/2</sub> 精细谱图; d—O 1s 精细谱图

图 8 FVO-IL 的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of FVO-IL

### 2.5 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线分析

图 9 为 FVO-IL 的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线。

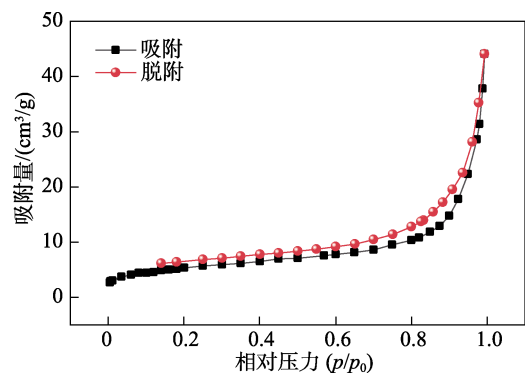


图 9 FVO-IL 的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线

Fig. 9 N<sub>2</sub> isothermal adsorption-desorption curve of FVO-IL

从图 9 可以看出, FVO-IL 的 N<sub>2</sub> 等温吸附-脱附曲线为 H3 回滞环的 IV 型等温线,表明此材料含有

一定量中孔<sup>[38-39]</sup>。FVO-IL 的 BET 比表面积为  $19.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 而对比样品 FVO-W 仅为  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。较小的颗粒和分级多孔结构可以缩短锂离子和电子的传输距离, 结构形变和应变随之减小, 能够促进负极材料与电解液的接触, 从而使在电化学测试过程中材料的体积变化减小, 这样有利于提高材料的循环性能。比面积的显著增加也意味着  $\text{FeVO}_4$  纳米材料表面的配位不饱和度增加, 与 XPS 的测试结果对应, 不饱和度增加进而会增加晶格缺陷, 亦有利于改善样品的电化学性能。

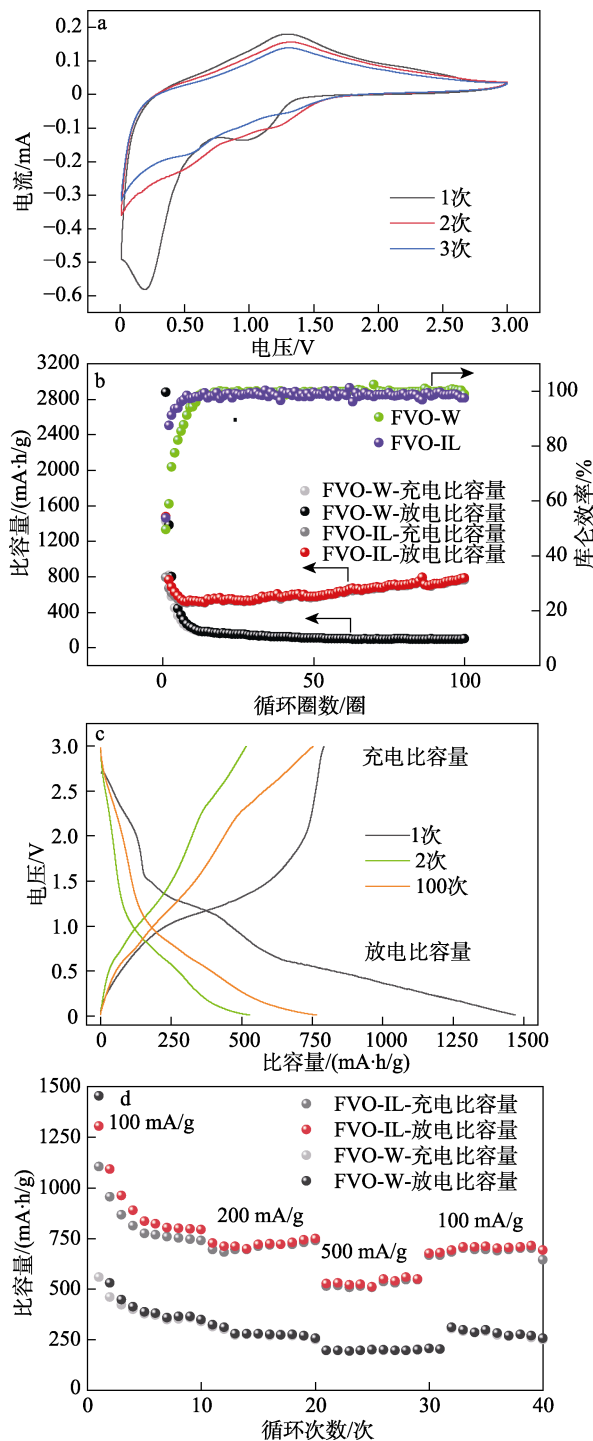
## 2.6 电化学性能分析

图 10a 为 FVO-IL 电极在  $0.01\sim 3.00 \text{ V}$  的电压窗口下的前 3 次 CV 曲线 (相对于  $\text{Li}^+$  扫描速率为  $0.1 \text{ mV/s}$ )。由图 10a 可知, 在首次放电过程中, 在  $1.13$  和  $0.24 \text{ V}$  处观测到两次明显的还原峰值。根据 PARK 等<sup>[38]</sup>的研究结果,  $1.13 \text{ V}$  处的峰可能归因于  $\text{FeVO}_4$  结构的破坏、氧化亚铁的生成以及形成的固体电解质界面 (SEI) 膜。 $0.24 \text{ V}$  的较强还原峰对应于氧化亚铁转化为金属铁和锂的进一步还原 ( $\text{Li}_{x+y}\text{V}_2\text{O}_5$ )。还原峰在首次循环后消失, 可能是由于材料发生了不可逆相变或首次循环中电解质的分解<sup>[41]</sup>。在首次充电过程中, 在  $0.45$  和  $1.25 \text{ V}$  处观察到两个还原峰, 对应于铁的氧化和锂的解离。

图 10b 为 FVO-IL 和 FVO-W 在电流密度  $300 \text{ mA/g}$  下的 100 次充放电循环性能比较。FVO-IL 和 FVO-W 的首次放电比容量分别为  $1471.58$ 、 $1423.44 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 表明 FVO 电极具有高的初始放电比容量。然而, 在前 30 个循环中, 两个电极的放电能力均急剧下降, 可能是由于 SEI 膜的形成和电解质的分解。经过 50 次循环后, FVO-IL 电极的放电比容量逐渐增加, 并在 100 次循环后比容量保持在  $783.00 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 而水热合成法制备的 FVO-W 仅为  $101.30 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。在其他层状过渡金属氧化物 (TMOs) 复合型负极材料中, 也有比容量先下降再升高的情况, 这可能是由于电解质发生分解转化为凝胶电解质, 不断溶解最终形成聚合物凝胶。形成的聚合物网络能够固定溶剂, 提高材料的离子传导性能<sup>[14]</sup>。FVO-W 电极的放电比容量在 25 次循环后仍逐渐下降, 可能是由于在循环过程中电极的显著体积膨胀和塌陷。在 100 次循环后仅保留约  $20 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的电极比容量, 远低于 FVO-IL 电极。FVO-IL 和 FVO-W 在首次循环中的库仑效率分别为  $43.54\%$  和  $53.79\%$ , 在大约 15 次循环后逐渐提高到  $98.50\%$ , 也与之前的研究<sup>[40]</sup>相似。

图 10c 为 3 次典型充放电曲线 (即 1 次、2 次和 100 次), 从首次充放电曲线可以看出, 在  $300 \text{ mA/g}$  下 FVO-IL 的初始放电容量为  $1471.58 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 库仑效率为  $53.79\%$ 。在第 100 次循环时, FVO-IL 的充

放电比容量为  $783.00 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 库仑效率为  $97.36\%$ 。在首次循环中, 比容量损失可能归因于不可逆相变、SEI 膜的形成和首次循环中电解质的分解。随后的比容量增加 (从 25 次循环至 100 次循环), 可能是由于电解质溶液中的锂离子与 FVO-IL 从表面到内部的相互作用, 即电极中的活化过程<sup>[10]</sup>。



a—FVO-IL 电极的最初 3 次循环的 CV 曲线; b—电流密度为  $300 \text{ mA/g}$  时 FVO-IL 和 FVO-W 电极的循环; c—FVO-IL 电极在  $300 \text{ mA/g}$  下的恒电流放电和充放电曲线介于  $0.01$  和  $3.00 \text{ V}$  之间; d—不同电流密度下的倍率性能

图 10 不同电极的电化学性能

Fig. 10 Electrochemical properties of different electrodes



图 10d 为 FVO-IL 和 FVO-W 电极随着电流的增加而产生的倍率性能 (电流密度从 100 到 200、500 mA/g, 然后返回到 100 mA/g)。由图 10d 可知, FVO-IL 电极的倍率性能远远高于 FVO-W 电极。当电流密度恢复到 100 mA/g, FVO-IL 电极放电比容量也恢复到 750 mA·h/g 左右。基于之前的研究<sup>[41]</sup>, 小粒径带来小的空隙, 提供更多离子传输通道, 进而促进电解质和材料的接触, 降低离子迁移的难度, 提高了锂离子导电率和循环稳定性。

为了进一步了解 FVO-IL 和 FVO-W 之间电化学性能差异的主要原因, 对两个电极进行了循环后交流阻抗测量, 结果如图 11 所示。

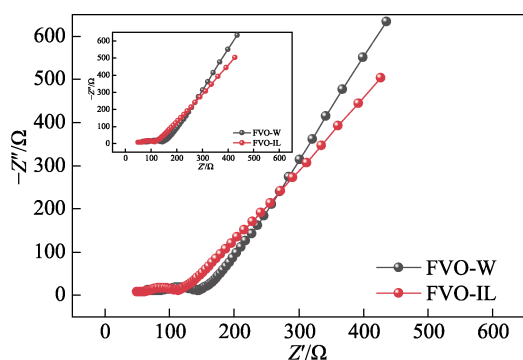


图 11 在 300 mA/g 电流密度下 100 次循环后测量的 FVO-IL 和 FVO-W 电极的奈奎斯特曲线

Fig. 11 Nyquist plots for FVO-IL and FVO-W electrodes measured after 100 cycles at a current density of 300 mA/g

由图 11 可知, FVO-IL 和 FVO-W 在高、中频区呈相似的奈奎斯特曲线, 在低频区呈半圆曲线。FVO-IL 和 FVO-W 的电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 分别为 254.3 和 348.6  $\Omega$ 。所制备的 FVO-IL 电极的电荷转移电阻较低, 说明其更容易被锂离子嵌入/脱嵌, 从而加速了锂离子在电解液中扩散速率, 促进锂离子的导电能力, 其原因主要是因为规则的小球形纳米颗粒缩短了离子运输路径, 增加了电活性中心的密度。

### 3 结论

采用离子液体热合成法成功制备了  $\text{FeVO}_4$ 。离子液体、反应体系的 pH 和反应温度均对制备的  $\text{FeVO}_4$  性能有一定的影响。以 [Bmim]Br 为溶剂, 在 pH=4、180  $^\circ\text{C}$ 、72 h 条件下合成了粒径均一 ( $d_p$  为 32.12 nm)、排布密集的钒酸铁, 为类似球形的纳米颗粒, 而在相同的反应条件下, 通过传统的水热合成法仅能获得不规则的大块  $\text{FeVO}_4$ 。

合成的前驱体经煅烧后, 制得的活性  $\text{FeVO}_4$  具有独特的形貌和晶体结构。FVO-IL 用于锂离子电池负极材料测试时表现出较好的电化学性能。在

300 mA/g 电流密度下, FVO-IL 经过 100 次循环仍保持在 783.00 mA·h/g, 而水热合成法制备的 FVO-W 仅为 101.30 mA·h/g。电极反应可能受锂离子在电解液和两个电极 (FVO-IL 和 FVO-W) 中扩散的控制。

FVO-IL 具有良好的电化学性能的原因如下:

- (1) 小而较为均匀的颗粒可以提供足够多的通道, 从而有利于锂离子在电池充放电期间的扩散;
- (2) 粒径小的颗粒具有更大的比表面积, 促进了电解液与活性材料直接接触, 从而导致电荷转移电阻减小, 晶格参数增大, 有利于锂的插入/脱嵌, 进而提高了锂离子电池的比容量和倍率性能, 并在一定程度上提高了可逆性。

因此, 离子液体热合成法制备的  $\text{FeVO}_4$  作为锂离子电池电极材料具有较高的电化学性能, 有望应用于商业化锂离子电池领域。

### 参考文献:

- [1] LI J H, CAI Y F, WU H M, *et al.* Polymers in lithium-ion and lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(15): 2003239.
- [2] HUSSEIN H S. The state of the art of nanomaterials and its applications in energy saving[J]. *Bulletin of the National Research Centre*, 2023, 47(1): 1-22.
- [3] ADNAN M. The future of energy storage: Advancements and roadmaps for lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(8): 7457.
- [4] ZHANG Q B, LIU Y C, JI X B. Editorial for special issue on advanced materials for energy storage and conversion[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2021, 28(10): 1545-1548.
- [5] HU W C, HE K L, WU S M, *et al.* Ordered sandwich silicon quantum dot/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide architectures for high-performance lithium-ion batteries[J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.168947.
- [6] YANG R, WANG Y M, DENG Q J, *et al.* Metal-organic framework derived  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C/rGO composite as an anode material in lithium-ion batteries[J]. *Ionic*, 2021, 27(8): 3281-3289.
- [7] LI L, KOVALCHUK A, FEI H L, *et al.* Enhanced cycling stability of lithium-ion batteries using graphene-wrapped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene nanoribbons as anode materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(14): 1500171.
- [8] DONG Y C, ZHANG Z Y, XIA Y, *et al.* Green and facile synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and graphene nanocomposites with enhanced rate capability and cycling stability for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31): 16206-16212.
- [9] LU R W, REN X L, ZHAN C Z, *et al.* Facile synthesis of  $\text{FeVO}_4$ @C materials as high-performance composite cathode for lithium-ion hybrid capacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155398.
- [10] ZHANG H Y, YE K, KAI Z, *et al.* High-energy-density aqueous magnesium-ion battery based on a carbon-coated  $\text{FeVO}_4$  anode and a Mg-OMS-1 cathode[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(67): 17118-17126.
- [11] WEI W, ZHANG Y J, LEI W, *et al.* Facile synthesis of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  self-doped nanoporous  $\text{FeVO}_4$  photoanodes for efficient solar water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 5(6): 2478-2482.
- [12] LI D, YAO Z X, LIN J K, *et al.* Nano-sized  $\text{FeVO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeVO}_4$  for peroxydisulfate activation towards enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107199.
- [13] LIU X L, CAO Y C, ZHENG H, *et al.* Synthesis and modification of  $\text{FeVO}_4$  as novel anode for lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394: 183-189.

- [14] NIU X G, ZHANG Y C, TAN L L, *et al.* Amorphous FeVO<sub>4</sub> as a promising anode material for potassium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 160-167.
- [15] RANI B J, RAVI G, YUVAKKUMAR R, *et al.* Ni supported anorthic phase FeVO<sub>4</sub> nanorods for electrochemical water oxidation[J]. *Materials Letters*, 2020, 275: 128091.
- [16] CHEN H X, ZENG J, CHEN M D, *et al.* Improved visible light photocatalytic activity of mesoporous FeVO<sub>4</sub> nanorods synthesized using a reactable ionic liquid[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(5): 744-754.
- [17] WU G X, LI J, FANG Z T, *et al.* Effectively enhance catalytic performance by adjusting pH during the synthesis of active components over FeVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> monolith catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 1-13.
- [18] MENG L C, GUO R S, SUN X H, *et al.* Enhanced electrochemical performance of a promising anode material FeVO<sub>4</sub> by tungsten doping[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13): 21360-21366.
- [19] SHAD M Y, NOURI M, SALMASIFAR A, *et al.* Wet-chemical synthesis and electrochemical properties of Ce-doped FeVO<sub>4</sub> for use as new anode material in Li-ion batteries[J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2013, 23(6): 1226-1232.
- [20] YAN N, XU Y, LI H J, *et al.* The preparation of FeVO<sub>4</sub> as a new sort of anode material for lithium ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2016, 165: 223-226.
- [21] XU J K (徐继开), LIU Y S (刘元生), SHAN Z Q (单忠强). A dual-function electrolyte additive for wettability improvement and dendrites suppression in lithium metal batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2103-2110.
- [22] LIU T W, LIU Y D, NIU C Q, *et al.* Pseudocapacitive contribution in amorphous FeVO<sub>4</sub> cathode for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(6): e202101493.
- [23] SI Y C, LIU G N, DENG C H, *et al.* Facile synthesis and electrochemical properties of amorphous FeVO<sub>4</sub> as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 787: 19-23.
- [24] ZHOU J H (周建华), CHEN X Y (陈潇雨), LUO Z W (罗宗武), *et al.* Research progress of functional binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1330-1338.
- [25] LIU T (刘涛), RUI T W (芮婷苇), ZHU J Q (朱锦琦), *et al.* Application progress of phosphate removal from water by sorbents based on ordered porous materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 21-32.
- [26] LUCZAK J, PASZKIEWICZ M, KRUKOWSKA A, *et al.* Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 1: Properties and multifunctional role[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2016, 230: 13-28.
- [27] NORDNESS O, BRENNECKE J F. Ion dissociation in ionic liquids and ionic liquid solutions[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(23): 12873-12902.
- [28] WEI Q L, LI Q D, JIANG Y L, *et al.* High-energy and high-power pseudocapacitor-battery hybrid sodium-ion capacitor with Na<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance anode[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 1-13.
- [29] LAKKEPALLY S, KALEGOWDA Y, GANGANAGAPPA N, *et al.* A new and effective approach for Fe<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>13</sub> nanoparticles synthesis: Evaluation of electrochemical performance as cathode for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 665-671.
- [30] ZHANG J L, ZHAO W, LI Z, *et al.* Visible-light-assisted peroxydisulfate activation over Fe(II)/V(IV) self-doped FeVO<sub>4</sub> nanobelts with enhanced sulfamethoxazole degradation: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126384.
- [31] ZHANG H Y, YE K, ZHU K, *et al.* The FeVO<sub>4</sub>·0.9H<sub>2</sub>O/graphene composite as anode in aqueous magnesium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 256: 357-364.
- [32] ESHAQ G, WANG S B, SUN H Q, *et al.* Core/shell FeVO<sub>4</sub>@BiOCl heterojunction as a durable heterogeneous Fenton catalyst for the efficient sonophotocatalytic degradation of *p*-nitrophenol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 231: 115915.
- [33] BALAMURUGAN M, YUN G, AHN K S, *et al.* Revealing the beneficial effects of FeVO<sub>4</sub> nanoshell layer on the BiVO<sub>4</sub> inverse opal core layer for photoelectrochemical water oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(14): 7625-7634.
- [34] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, *et al.* Investigation of multiplet splitting of Fe 2*p* XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [35] LAI L D, ZHOU P, ZHOU H Y, *et al.* Heterogeneous Fe(III)/Fe(II) circulation in FeVO<sub>4</sub> by coupling with dithionite towards long-lasting peroxydisulfate activation: Pivotal role of vanadium as electron shuttles[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2021, 297: 120470.
- [36] DONG J, HE Y, JIANG Y L, *et al.* Intercalation pseudocapacitance of FeVO<sub>4</sub>·*n*H<sub>2</sub>O nanowires anode for high-energy and high-power sodium-ion capacitor[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104838.
- [37] LI Y, ZENG Z J, CHEN Y, *et al.* FeVO<sub>4</sub> nanowires for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(10): 3289-3294.
- [38] PARK J, LEE M, FENG D W, *et al.* Stabilization of hexaaminobenzene in a 2D conductive metal-organic framework for high power sodium storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(32): 10315-10323.
- [39] LINKE T, KIRSCH R, KOHLUS R. A barometric approach for high temperature water desorption isotherm determination[J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 2021, 140(2): 110750.
- [40] NGUYEN T H, ZHANG M Y, SEPTINA W, *et al.* High throughput discovery of effective metal doping in FeVO<sub>4</sub> for photoelectrochemical water splitting[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(12): 2000437.
- [41] LIU Y Z (刘言周). Synthesis of carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and iron vanadates nanocomposites and their electrochemical performances for lithium ion batteries[D]. Yantai: Yantai University (烟台大学), 2018.
- [42] LIU Y Z (刘言周). Synthesis of carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and iron vanadates nanocomposites and their electrochemical performances for lithium ion batteries[D]. Yantai: Yantai University (烟台大学), 2018.
- [43] KHAN M A, CHEN L Y, LIANG L. Improvement in storage stability and resveratrol retention by fabrication of hollow zein-chitosan composite particles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106477.
- [44] LIU Q G, CHENG J J, SUN X M, *et al.* Preparation, characterization, and antioxidant activity of zein nanoparticles stabilized by whey protein nanofibrils[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 862-870.
- [45] GAO J (高瑾), LIANG H S (梁宏闪), ZHAO J Y (赵靖昀), *et al.* Interactions between zein and polyphenols and characterization of their complexes[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(2): 8-17.
- [46] LIANG X, CAO K X, LI W, *et al.* Tannic acid-fortified zein-pectin nanoparticles: Stability, properties, antioxidant activity, and *in vitro* digestion[J]. *Food Research International*, 2021, 145: 110425.

(上接第 1353 页)

- [23] LIU Q Y (刘钱媛). Study on the fabrication and biological activity of pterostilbene-loaded zein-fucoidan nanoparticles[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2022.
- [24] WEI Y, LI C, DAI L, *et al.* The construction of resveratrol-loaded protein-polysaccharide-tea saponin complex nanoparticles for controlling physicochemical stability and *in vitro* digestion[J]. *Food & Function*, 2020, 11(11): 9973-9983.
- [25] REN X F, HOU T, LIANG Q F, *et al.* Effects of frequency ultrasound on the properties of zein-chitosan complex coacervation for resveratrol encapsulation[J]. *Food Chemistry*, 2019, 279: 223-230.
- [26] ZHANG Y Y (张园园), HUANG X (黄欣), ZHAO Y J (赵祎瑾), *et al.* Preparation of oat  $\beta$ -glucan-casein-zein nanoparticles and their encapsulation performance for  $\alpha$ -lipoic acid[J]. *Fine Chemicals (精细*

化工), 2023, 40(4): 878-886, 901.