

# 硫掺杂纳米 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的制备及其电化学性能

张庆堂<sup>1</sup>, 胡晓俊<sup>1\*</sup>, 吴小雨<sup>1</sup>, 姬少康<sup>1</sup>, 王晓梅<sup>2\*</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 采用固相反应法制备了纳米  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  和  $0.03$ ) 正极材料, 通过 XRD、SEM、XPS、Raman、FTIR 及恒电流充放电表征其晶体结构、微观形貌和电化学性能。结果表明,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  具有  $P2_1$  单斜晶体结构, 硫掺杂后材料的晶胞体积和层间距均增大;  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  为纳米球状形貌, 平均粒径 45 nm, 明显小于  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  的粒径 (67 nm)。较大的晶胞体积、层间距和较小的粒径使  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  表现出更好的电化学性能。在 0.1 C 下, 其首次放电比容量高达 181.9 mA·h/g; 10 C 下, 其放电比容量为 85.0 mA·h/g; 1 C 下, 循环 100 次后其容量保持率为 91.3%。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; 硅酸亚铁锂; 硫掺杂; 有机电化学与工业

**中图分类号:** TB383.1; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 10-2271-07

## Preparation and electrochemical performance of sulfur doped nano $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

ZHANG Qingtang<sup>1</sup>, HU Xiaojun<sup>1\*</sup>, WU Xiaoyu<sup>1</sup>, JI Shaokang<sup>1</sup>, WANG Xiaomei<sup>2\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** Nano  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  and  $0.03$ ) cathode materials were prepared via solid state reaction, and characterized by XRD, SEM, XPS, Raman, FTIR and constant current charge and discharge for analyses on the crystal structure, morphology and electrochemical performance. The results showed that  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  displayed a  $P2_1$  monoclinic crystal structure, with the cell volume and layer spacing of the material increased after sulfur doping.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  exhibited a nanospherical morphology with an average particle size of 45 nm, significantly smaller than that of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  (67 nm). Larger cell volume, layer spacing and smaller particle size led to better electrochemical performance. At 0.1 C, the first discharge specific capacity was up to 181.9 mA·h/g; At 10 C, the specific discharge capacity was 85.0 mA·h/g; At 1 C, the capacity retention rate maintained at 91.3% after 100 cycles.

**Key words:** lithium ion battery; cathode materials;  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ; sulfur doping; electro-organic chemistry and industry

锂离子电池具有能量密度高、功率密度高、自放电率低、循环寿命长、无污染等优点<sup>[1-6]</sup>, 在消费电子产品、动力电池和储能电池领域得到了广泛的应用。正极材料是锂离子电池关键组成部分之一, 决定着锂离子电池的性能。只有开发高能量密度、低成本、安全性好的正极材料, 才能满足动力、储

能锂离子电池对正极材料的巨大需求<sup>[7-9]</sup>。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  属于聚阴离子正极材料, 具有高理论比容量、原料廉价易得、安全性好的优点。但  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  也存在电子电导率低和离子扩散系数低等缺陷。为了克服这些缺陷, 研究者们采用碳包覆<sup>[10-11]</sup>、离子掺杂<sup>[12-14]</sup>、纳米化<sup>[15-18]</sup>等方法来改善  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的电化学性能。

收稿日期: 2022-12-12; 定用日期: 2023-03-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221143

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21968016, 21466020); 四川省科技成果转化示范项目 (2022ZHC0018)

作者简介: 张庆堂 (1976—), 男, 教授。联系人: 胡晓俊 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 2951854354@qq.com; 王晓梅 (1981—), 女, 高级工程师, E-mail: wxmei06@163.com。

其中,金属阳离子如  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Yi}^{3+}$ <sup>[19-24]</sup> 等常被掺杂在  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的 Fe 位,以期改善其电化学性能,但金属阳离子掺杂对  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  电化学性能的提升不够理想。LI 等<sup>[19]</sup> 以高温固相法制备了  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{SiO}_4/\text{C}$ , 0.1 C 下初始放电比容量仅为 146.0 mA·h/g; DENG 等<sup>[21]</sup> 以溶胶-凝胶法制备了  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ , 0.1 C 下初始放电比容量仅为 168.0 mA·h/g。

鉴于金属阳离子掺杂的不足,尝试在  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的 O 位掺杂 S 来改善其电化学性能。S 原子半径大于 O 原子半径,硫掺杂可能会改变  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的晶胞参数、扩大晶体层间距,进而提升其电化学性能。LI 等<sup>[25]</sup> 利用第一性原理研究了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的 O 位用 S 替代的机制, S 替代 O 位可减少  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的晶体体积膨胀、缩短带隙并产生电子缺陷,有助于  $\text{Li}^+$  的脱嵌,从而提升材料的倍率性能和循环稳定性。目前,对  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的 O 位进行 S 掺杂的相关研究工作较少。因此,去证实 S 掺杂能改变  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的晶胞参数及晶体间距,进而改善其电化学性能具有重要的科学意义和应用价值。

本文以碳酸锂、二水合草酸亚铁、气相纳米二氧化硅、柠檬酸和升华硫为原料,采用固相法得到  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  和  $0.03$ ) 纳米正极材料通过多种分析测试方法表征了其结构与电化学性能,以期获得性能优异的正极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碳酸锂(质量分数为 99.5%)、二水合草酸亚铁(质量分数为 99%)、气相纳米二氧化硅、升华硫(质量分数为 99.5%),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;柠檬酸(质量分数为 99.8%),分析纯,烟台市双双化工有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙炔黑(Super P),分析纯,瑞士 TIMCAL 公司;LA132 水性黏结剂,成都茵地乐电源科技有限公司;1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸甲乙酯(EMC)(体积比 1:1:1)溶液,深圳新宙邦科技股份有限公司。

CHI6004E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;CT2001A 蓝电测试仪,武汉蓝电电子有限公司;SK-1200 系列管式电阻炉,天津中环实验电炉有限公司;RINT2000 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;JSM-6701F 型扫描电子显微镜(SEM)、JY-HR800 拉曼光谱仪(Raman),日本电子株式会社;Vario EL 型能量色散光谱仪(EDS),德国 Elementar 公司;ESCALAB 250 型 X 射线光电子能

谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;FTIR-850 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),天津港东科技有限公司。

### 1.2 材料制备

采用固相反应法<sup>[18]</sup> 制备出  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  和  $0.03$ ) 纳米正极材料,以  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  的制备为例,具体步骤为:分别称取 1.114 g (15 mmol) 碳酸锂、2.700 g (15 mmol) 二水合草酸亚铁和 0.900 g (15 mmol) 气相纳米二氧化硅,并按化学计量比(0.3/15=0.02)称取 0.0096 g (0.3 mmol) 升华硫,再称取 2.600 g 柠檬酸。将称量好的原料置于球磨罐中,加入 15 mL 无水乙醇和 5 mL 去离子水分散,然后在直径为 6 mm 的球磨珠下球磨混合 100 min,然后于 70 °C 真空干燥 10 h。接着,将干燥好的前驱体置于管式电阻炉中煅烧(通入氩气保护),400 °C 保温 4 h,继续升温至 700 °C 保温 6 h,最后降温冷却至室温,得到产物  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$ 。同理参照此实验步骤得到其他复合材料。将  $x=0, 0.01, 0.02$  和  $0.03$  的样品分别命名 LFS/C、S1-LFS/C、S2-LFS/C 和 S3-LFS/C。其制备流程示意图见图 1。

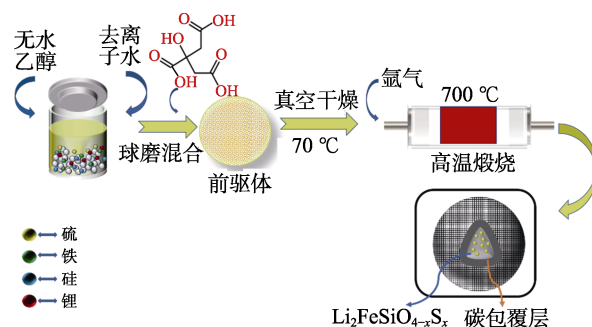


图 1  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  和  $0.03$ ) 的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis route of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  and  $0.03$ )

### 1.3 电化学性能测试

称取 0.8 g 活性物质  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-x}\text{S}_x/\text{C}$  ( $x=0, 0.01, 0.02$  和  $0.03$ )、0.1 g Super P、0.1 g LA132 水性黏结剂于玛瑙研钵,以无水乙醇(5 mL)作为分散剂,在研钵中研磨成均匀的浆料。然后涂布到 20  $\mu\text{m}$  厚的铝箔上,待自然风干后用打孔机制成直径为 12 mm 的圆片。将圆片放置于 100 °C 真空干燥箱干燥 12 h,取干燥好的圆片并计算活性物质的质量。然后在充满氩气的手套箱中进行电池装配。以金属锂片为对电极,浓度为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  溶液[ $\text{LiPF}_6$  与  $V(\text{EC}):V(\text{DMC}):V(\text{EMC})=1:1:1$  混合]为电解液,Cellgard-2400 聚丙烯为隔膜,装配成 CR2032 型扣式电池。充放电性能在 CT2001A 蓝电测试仪上进行测试,电压范围为(1.5~4.8 V)。电化学阻抗(EIS)在电化学工作站测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征和形貌分析

图 2a 为 LFS/C 和 S2-LFS/C 的 XRD 谱图。可以看出, LFS/C 和 S2-LFS/C 的衍射峰与硅酸亚铁锂 PDF#97-025-0895 标准卡片基本吻合, 均属于  $P2_1$  单斜晶系空间群<sup>[15]</sup>, 表明 S 掺杂不改变硅酸亚铁锂的晶体结构。

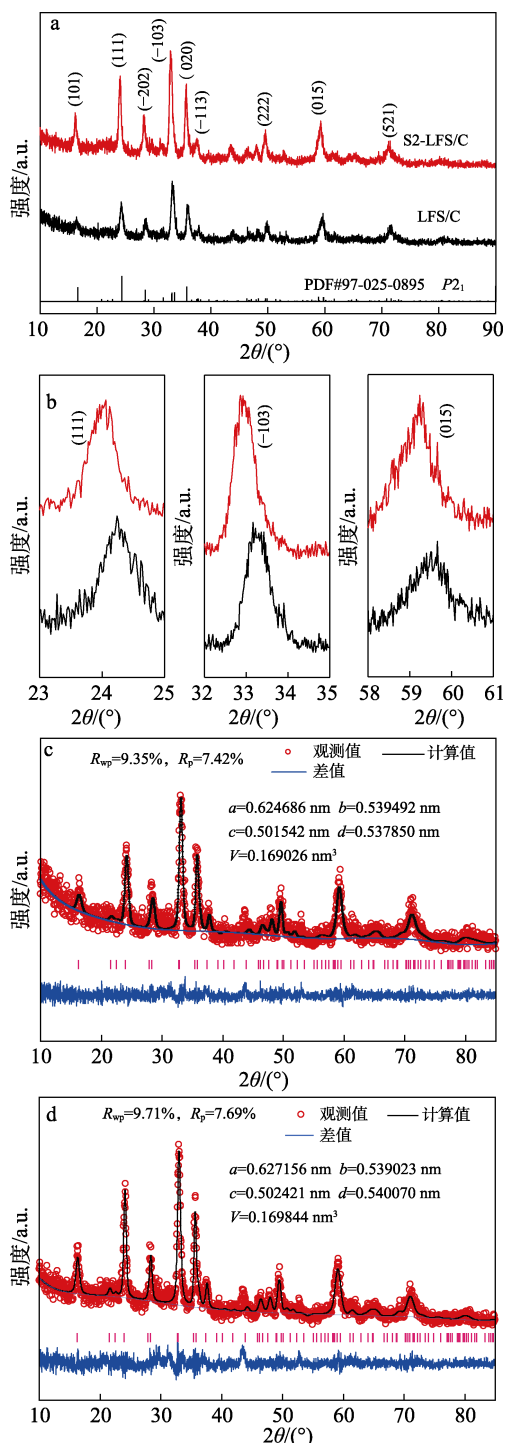


图 2 LFS/C 和 S2-LFS/C 的 XRD 谱图 (a、b) 和 XRD Rietveld 精修谱图 (c、d)

Fig. 2 XRD patterns (a, b) and XRD Rietveld refined patterns (c, d) of LFS/C and S2-LFS/C

从图 2b 可以看出, 相比于 LFS/C, S2-LFS/C 的部分衍射峰朝低角度偏移, 这可能与材料中  $P2_1$  空间群晶体  $c$  轴方向的间距增加有关<sup>[26-27]</sup>。此外, 在 XRD 谱图中并未发现明显的晶体碳峰, 说明柠檬酸的碳化物以非晶态形式存在。

为进一步分析硫掺杂后材料晶胞参数的变化, 采用 TOPAS Academic 精修软件对 LFS/C 和 S2-LFS/C 的 XRD 衍射数据进行了模拟, 图 2c、d 分别为 LFS/C ( $R_{wp}=9.35\%$ ,  $R_p=7.42\%$ ) 和 S2-LFS/C ( $R_{wp}=9.71\%$ ,  $R_p=7.69\%$ ) 的 Rietveld 精修结果, 其中  $R_{wp}$  为加权图形剩余方差因子,  $R_p$  为图形剩余方差因子。LFS/C 和 S2-LFS/C 的  $R_{wp}$  和  $R_p$  均在 10% 以下, 说明精修后的结果和标准数据信息有较高的吻合度, 实验误差较小<sup>[27]</sup>。精修后样品的晶胞参数列于表 1。与 LFS/C 相比, S2-LFS/C 晶胞体积 ( $V$ ) 略有增大, 这是因为 S 的半径大于 O, 当  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  中的 O 被 S 取代时, 部分晶胞参数会增大,  $c$  值由 0.501542 nm 增加到 0.502421 nm, 同时, 晶体层间距 ( $d$ ) 由 0.537850 nm 增加到 0.540070 nm。较大的晶胞体积和层间距有利于  $\text{Li}^+$  在  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  晶格中扩散, 有可能提升其倍率性能<sup>[27]</sup>。表 2 为精修后两种样品的原子空间占位信息, 可以看出 S1 和 O1 在同一位置的原子占有率之和为 100%, 说明了 S 能占据 O 的部分位点。因此, 在前驱体中掺杂 S, 成功地将 S 引入到了 O 的位点。

表 1 LFS/C 和 S2-LFS/C 的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of LFS/C and S2-LFS/C

样品	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$d/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
LFS/C	0.624686	0.539492	0.501542	0.537850	0.169026
S2-LFS/C	0.627156	0.539023	0.502421	0.540070	0.169844

表 2 LFS/C 和 S2-LFS/C 的原子占位信息

Table 2 Atomic occupation information of LFS/C and S2-LFS/C

样品	原子	位置	$x(a)/\text{nm}$	$y(b)/\text{nm}$	$z(c)/\text{nm}$	占有率/%
LFS/C	Li1	4	0.237000	0.325000	0.842000	100
	Fe1	2	0.500000	0.842303	0.946220	100
	Si1	2	0	0.841000	0	100
	O1	4	0.217000	0.687000	0.884000	100
	O2	2	0	0.137000	0.850000	100
	O3	2	0.500000	0.167000	0.860000	100
S2-LFS/C	Li1	4	0.244076	0.366252	0.869324	100
	Fe1	2	0.500000	0.842752	0.912743	100
	Si1	2	0	0.824659	-0.044365	100
	O1	4	0.217000	0.687000	0.884000	94
	O2	2	0	0.137000	0.850000	100
	O3	2	0.500000	0.167000	0.860000	100
	S1	4	0.217000	0.687000	0.884000	6



图 3 为 LFS/C、S1-LFS/C、S2-LFS/C、S3-LFS/C 的 SEM 图和粒径分布曲线。从图 3a、b、c、d 中可以观察到, 4 种样品的形貌非常相似, 均以纳米球形颗粒为主。LFS/C、S1-LFS/C 和 S3-LFS/C 颗粒分布不均匀, 且团聚较为严重, S2-LFS/C 颗粒分布较为均匀。图 3e、f、g、h 统计了 4 种纳米颗粒粒径的分布状况。采用 Nano Measurer 粒径计算软件统计计算出 4 种纳米颗粒的平均粒径。结果可知, LFS/C、S1-LFS/C、S2-LFS/C 和 S3-LFS/C 的平均粒径分别为 67、55、45 和 50 nm。其中, S2-LFS/C 的平均粒径最小。因此, 适量的 S 掺杂能减小 LFS/C 颗粒的粒径。可能原因是, S 的半径大于 O, S 取代

O, 破坏了原有晶体的周期性排列, 从而形成粒径较小的纳米颗粒。较小的粒径有利于  $\text{Li}^+$  的扩散。

材料中元素的均匀分布对电池的电化学行为具有重要的影响。图 4 为 S2-LFS/C 的 SEM、EDS 及其元素分布图。从图 4 可以看出, 材料中含有 C、Li、Fe、O、S、Si 元素, 且 S 元素与其他元素一样分布均匀, 元素的均匀分布有效地增强了材料的电化学性能<sup>[9]</sup>。EDS 图(图 4b)中也出现了 S 元素特征峰, 表明 S2-LFS/C 中含有 S 元素, 同时 Fe 和 S 的原子个数比值为 49.2, Si 和 S 的原子个数比值为 48.7, 两个比值与设计的样品  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  中 Fe 和 S 的原子个数比值(50)、Si 和 S 的原子个数比值(50)较接近。

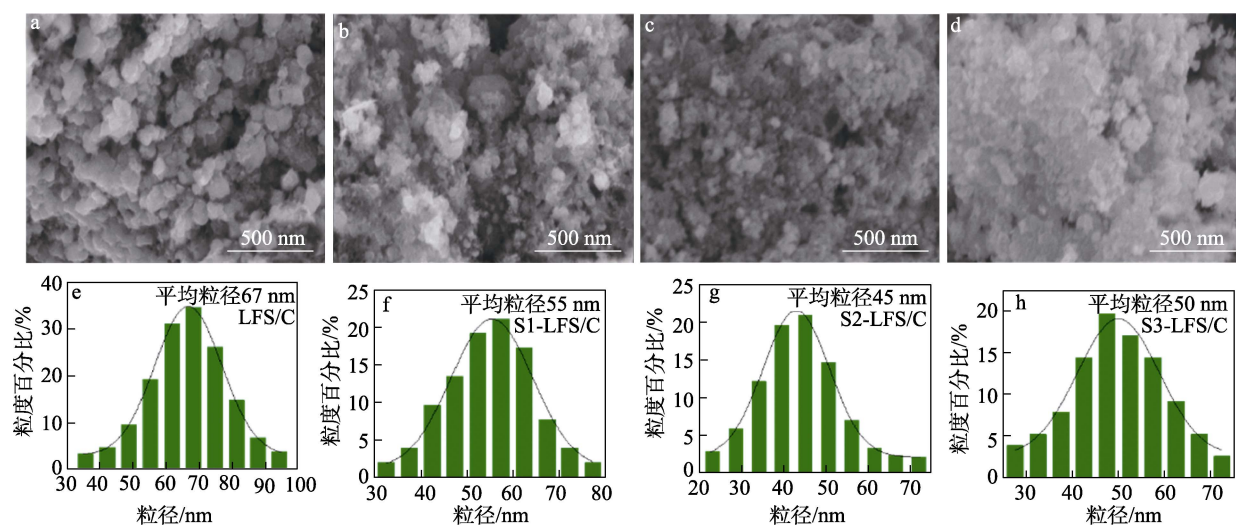


图 3 LFS/C、S1-LFS/C、S2-LFS/C 和 S3-LFS/C 的 SEM (a、b、c、d) 和粒径分布曲线 (e、f、g、h)  
Fig. 3 SEM images (a, b, c, d) and particle size distribution (e, f, g, h) of LFS/C, S1-LFS/C, S2-LFS/C and S3-LFS/C

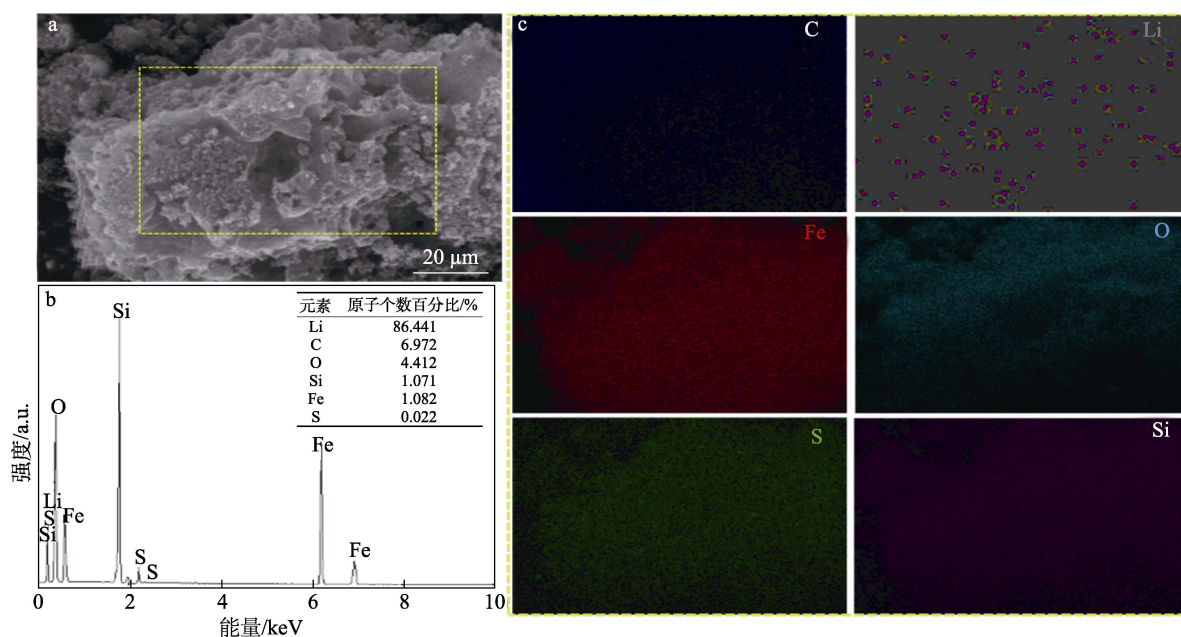


图 4 S2-LFS/C 的 SEM (a)、EDS (b)、元素分布图 (c)  
Fig. 4 SEM (a), EDS (b) and element distribution patterns (c) of S2-LFS/C

通过 XPS 进一步分析了 S2-LFS/C 中元素的原子比和价态变化。图 5 为 S2-LFS/C 中 C、Fe、S、和 Si 4 种元素的 XPS 谱图。用 XPS 计算出 S2-LFS/C 中 C、Fe、S、Si 的原子个数百分比分别为 5.93%、0.902%、0.018%、0.905%。其中 Fe 和 S 的原子个数比值为 50.1, Si 和 S 的原子个数比值为 50.3, 两个比值与设计的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.98}\text{S}_{0.02}/\text{C}$  中 Fe/S (50)、Si/S (50) 的原子比值相吻合, 进一步佐证了 EDS 的分析结果。图 5a 是 C 1s 窄谱及曲线拟合结果。经过拟合分峰处理, 结合能 284.7、285.5 和 287.2 eV 处峰分别对应碳材料的 C=C、C—O 和 C=O 键<sup>[28]</sup>。图 5b 是 Fe 2p 窄谱及曲线拟合结果。结合能 710.9 和 724.4 eV 处峰对应了样品中的  $\text{Fe}^{2+}$ , 结合能 713.7、725.9 和 718.8 eV 处卫星峰对应样品中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 这是由于材料放置过程中接触了空气导致部分  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化所致<sup>[18]</sup>。图 5c 是 S 2p 窄谱及曲线拟合结果。S 2p 峰位于 164.3 eV 处, S  $2p_{3/2}$  (163.4 eV) 和 S  $2p_{1/2}$  (164.4 eV) 附近的核心能级被 1 eV 的自旋轨道分离开, 说明 S 以掺杂的形式成功地进入到了材料的晶体结构中<sup>[29]</sup>。

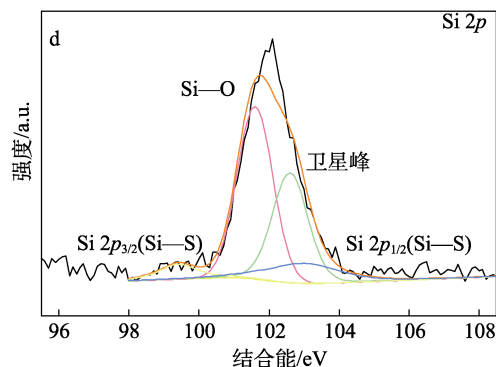
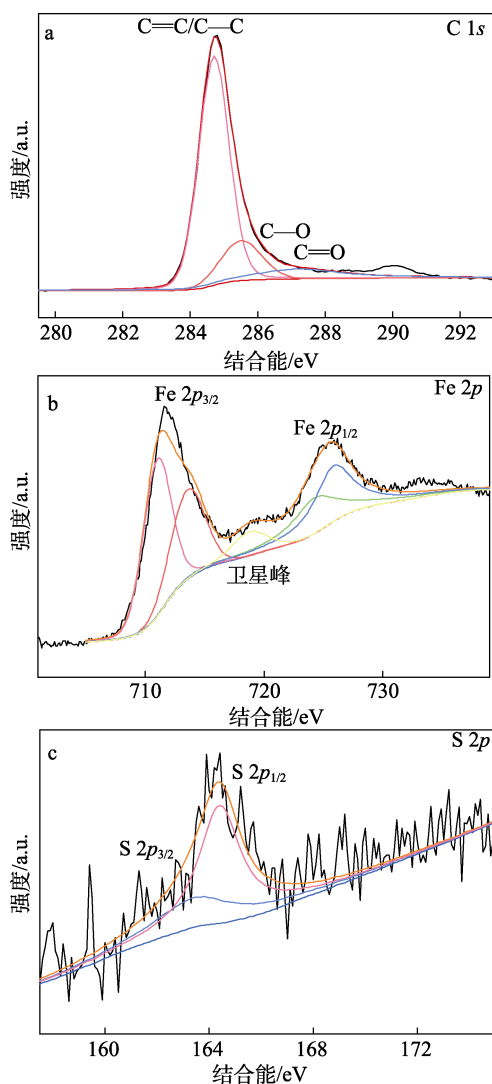


图 5 S2-LFS/C 的 C 1s (a)、Fe 2p (b)、S 2p (c)、Si 2p (d) XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of C 1s (a), Fe 2p (b), S 2p (c), and Si 2p (d) of S2-LFS/C

图 5d 是 Si 2p 窄谱及曲线拟合结果。Si 2p 峰位于 101.9 eV 处, 证明硅酸盐的形成。其中, Si  $2p_{3/2}$  (99.5 eV) 和 Si  $2p_{1/2}$  (102.8 eV) 附近的峰归因于部分 Si—S 键的形成, 说明  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的晶格中部分 O 被 S 取代, 从而形成 Si—S 键, Si—S 键的形成进一步证明了 S 进入晶格中, 并成功替代了部分 O 位, 此分析结果与 XRD 结果相一致。

图 6a 为 LFS/C、S2-LFS/C 的拉曼光谱图。

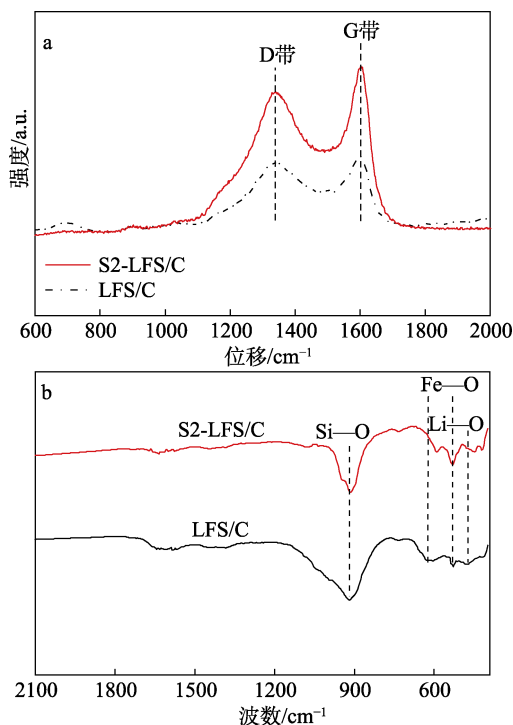


图 6 LFS/C 和 S2-LFS/C 的拉曼光谱 (a) 和 FTIR 谱图 (b)  
Fig. 6 Raman (a) and FTIR (b) spectra of LFS/C and S2-LFS/C

可以看出, 1340 和 1601  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰分别归属于碳包覆层的 D 带 ( $sp^3$  杂化) 和 G 带 ( $sp^2$  杂化)。D 带和 G 带吸收峰峰面积的比值 ( $I_D/I_G$ ) 表征了碳

包覆层的石墨化程度和缺陷程度<sup>[28]</sup>。经计算,两种样品的  $I_b/I_G$  均为 0.84,表明 S 掺杂不影响碳包覆层的石墨化程度和缺陷程度。图 6b 为 LFS/C、S2-LFS/C 的红外谱图。以 S2-LFS/C 为例,447  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰归属于 Li—O 键的伸缩振动。620  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰归属于 Fe—O 键的伸缩振动。917  $\text{cm}^{-1}$  处强吸收峰归属于 Si—O 键的伸缩振动<sup>[15]</sup>。相比于 LFS/C, S2-LFS/C 中 Si—O、Fe—O、Li—O 吸收峰均朝短波数移动,这可能与纳米颗粒的粒径减小有关<sup>[29]</sup>。

## 2.2 电化学性能分析

图 7 为 4 种样品在 0.1 C 倍率下第 1 次和第 2 次恒电流充放电曲线。从图 7a 看出, S2-LFS/C 第 1 次放电比容量为 180.1  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , S1-LFS/C 和 S3-LFS/C 第 1 次放电比容量分别为 172.5 和 176.0  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , LFS/C 第 1 次放电比容量为 140.0  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

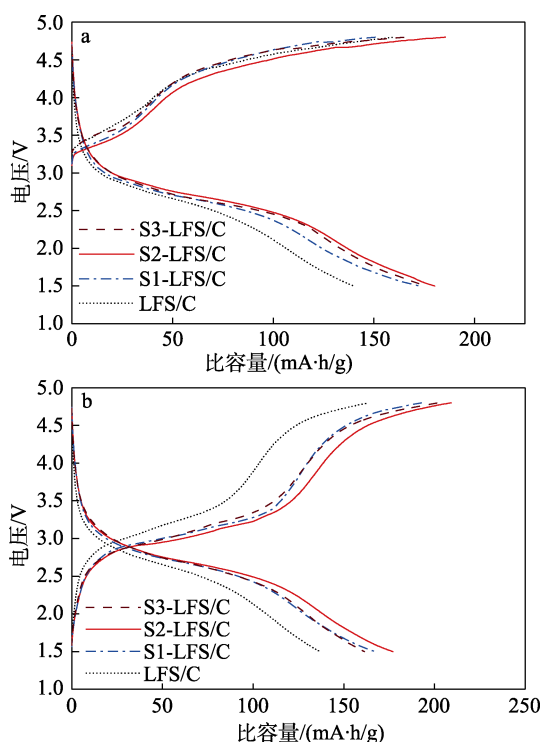


图 7 样品第 1 次 (a) 和第 2 次 (b) 恒电流充放电曲线  
Fig. 7 The first (a) and second (b) charge and discharge voltage curves of samples

从图 7b 看出, S2-LFS/C 第 2 次放电比容量为 177.0  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , S1-LFS/C 和 S3-LFS/C 第 2 次放电比容量分别为 167.2 和 161.3  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ; LFS/C 第 2 次放电比容量为 136.9  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。与 LFS/C、S1-LFS/C、S3-LFS/C 相比, S2-LFS/C 具有较高的放电比容量。此外,从图 7 中也可以看出, S2-LFS/C 具有较低的充电电压平台和较高的放电电压平台,意味着充放电电压平台间电压差最小,电池极化最小<sup>[15]</sup>。说明

S2-LFS/C 的极化程度最低,材料的电阻率最低。可能的原因是,较小的颗粒粒径能缩短  $\text{Li}^+$  在材料中的扩散距离,有利于降低电池的极化电阻。

图 8 为样品的倍率性能和循环性能曲线。由图 8a 可知,与 LFS/C、S1-LFS/C、S3-LFS/C 相比, S2-LFS/C 在不同充放电倍率下的放电比容量都最高。在 0.1、0.5、1、2、5 和 10 C 倍率下, S2-LFS/C 首次放电比容量分别为 181.9、150.4、137.4、125.9、104.0 和 80.0  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,同时,在 10 C 下循环 5 次后其放电比容量为 85.0  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,远高于 LFS/C (10 C, 34.3  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ) 的放电比容量,表现出较好的倍率性能。从 10 C 恢复到 0.1 C 时, S2-LFS/C 仍然具有 178.6  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的可逆放电比容量,可见 S2-LFS/C 经历一个完整的倍率性能测试后,结构依然稳定,可逆性较好。图 8b 为样品在 1 C 倍率下循环 100 次的电化学性能曲线。在整个循环过程中, S2-LFS/C 一直稳定在最高的放电比容量。循环结束后, S2-LFS/C 的容量保持率仍然最大,为 91.3% (容量保持率/% = 循环结束后的放电比容量/初始放电比容量  $\times 100$ ),高于 LFS/C 的容量保持率 (90.6%),说明 S2-LFS/C 拥有更好的循环稳定性。S2-LFS/C 出色的电化学性能是由于 S 掺杂进入到硅酸亚铁锂晶格中后,可以使晶格变大,有利于  $\text{Li}^+$  的嵌入和脱出,有效地提高了  $\text{Li}^+$  的扩散速率,使材料具有良好的循环性能和倍率性能。

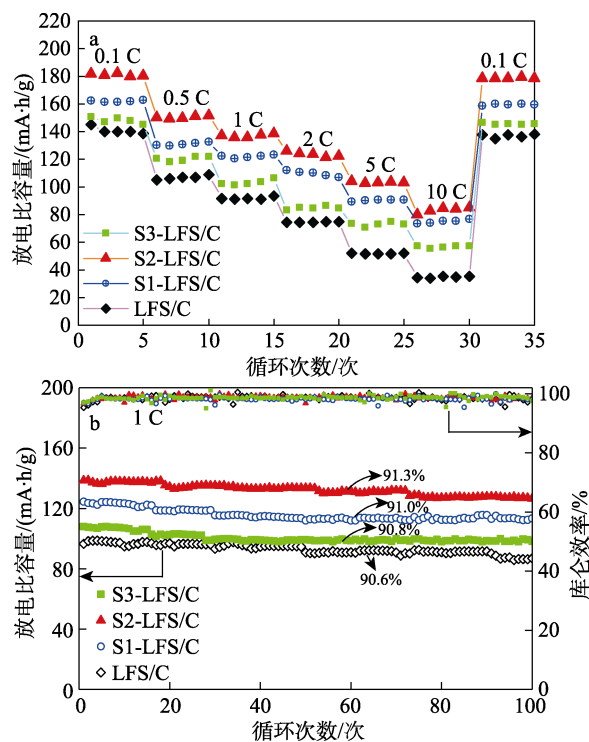


图 8 样品的倍率性能 (a) 和循环性能 (b)  
Fig. 8 Rate performance (a) and cycle performance (b) of samples



为进一步了解样品的电化学行为, 对其进行了 EIS 测试, 结果见图 9。如图 9 所示 [ 阻抗实部 ( $Z'$ ), 阻抗虚部 ( $Z''$ ) ], 经过模拟电路拟合后, 4 种电极材料的 Nyquist 曲线相似。半圆在  $Z'$  轴高频区上的截距为电解液阻抗 ( $R_e/\Omega$ ), 高频区的半圆弧为材料的电荷转移阻抗 ( $R_{ct}/\Omega$ )。电极材料的  $\text{Li}^+$  扩散系数的大小由公式 (1) 和 (2) 求出:

$$Z' = R_e + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D_o = R^2 T^2 / (2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (2)$$

式中:  $\sigma$  是通过  $Z'$  与  $\omega^{-1/2}$  的线性关系计算出的斜率,  $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ ;  $\omega$  为低频区的角频率, Hz;  $D_o$  为  $\text{Li}^+$  扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $R$  为摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  是绝对温度,  $298.15 \text{ K}$ ;  $A$  是极片的表面积,  $1.13 \text{ cm}^2$ ;  $n$  为  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  中转移电子的数目, 1;  $F$  为法拉第常数,  $96500 \text{ C/mol}$ ;  $C$  是固体中  $\text{Li}^+$  的浓度,  $0.0496 \text{ mol/L}$ 。

由图 9 和公式 (1)、(2) 计算得到 4 种样品的 EIS 数据列于表 3。

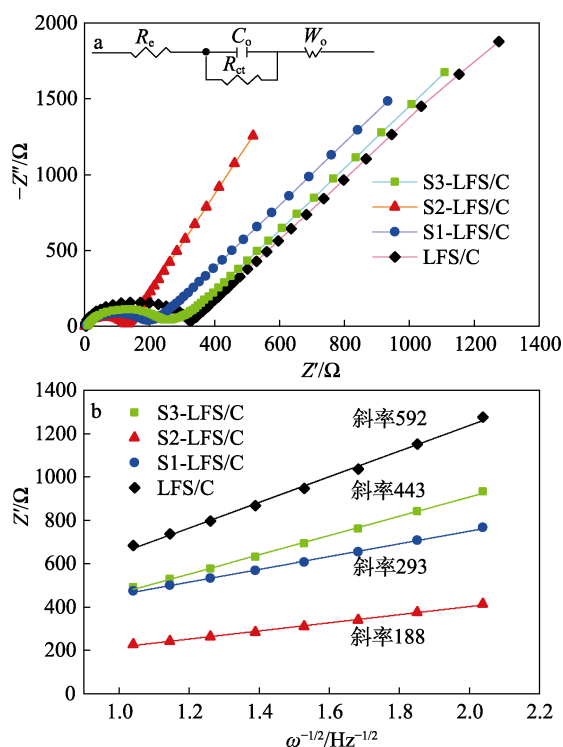


图 9 样品的 EIS 谱图 (a, 插图为等效电路图) 和  $Z'$  与  $\omega^{-1/2}$  的线性关系 (b)

Fig. 9 Nyquist diagram of samples (a, the illustration is the equivalent circuit diagram) and  $Z'$  and  $\omega^{-1/2}$  linear relationship (b)

从表 3 可以看出, S2-LFS/C 具有最小的  $R_e$  和  $R_{ct}$ , 分别为  $2.349$  和  $120.5 \Omega$ , 以及最大的  $D_o$ , 为  $5.18 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 这主要归因于较大的晶格间距、较小的材料粒径降低了活性物质在充放电过程中的极化内阻, 并且有效地提升了电极反应动力学。

表 3 样品的 EIS 参数

样品	$R_e/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$\sigma/(\Omega \cdot \text{s}^{-1/2})$	$D_o/(\text{cm}^2/\text{s})$
S2-LFS/C	2.349	120.5	188	$5.18 \times 10^{-16}$
S1-LFS/C	3.594	144.7	293	$2.12 \times 10^{-16}$
S3-LFS/C	8.144	197.5	443	$9.27 \times 10^{-17}$
LFS/C	5.044	317.0	592	$5.19 \times 10^{-17}$

### 3 结论

通过简单的固相反应法制备了 LFS/C、S1-LFS/C、S2-LFS/C 和 S3-LFS/C 正极材料并对其结构与性能进行测试。XRD 结果表明, S2-LFS/C 具有  $P2_1$  单斜晶体结构, S 掺杂扩大了其晶胞体积、层间距。SEM 结果表明, S2-LFS/C 为纳米球状形貌, 平均粒径为  $45 \text{ nm}$ , 而 LFS/C 的平均粒径为  $67 \text{ nm}$ 。较大的晶胞体积、层间距和较小的粒径使 S2-LFS/C 表现出更好的电化学性能。0.1 C 下, S2-LFS/C 首次放电比容量为  $181.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 高于 LFS/C 的放电比容量 ( $140.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ )。10 C 下, S2-LFS/C 的放电比容量为  $85.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 远高于 LFS/C 的放电比容量 ( $34.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ), 具有更好的倍率性能。1 C 下, S2-LFS/C 循环 100 次后容量保持率为 91.3%, 高于 LFS/C 的容量保持率 (90.6%), 具有较好的循环性能。本研究为开发低成本、安全环保及高性能锂离子电池正极材料提供了新的设计思路和借鉴。

### 参考文献:

- [1] YE Z C, QIU L, YANG W, *et al.* Nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemistry, 2021, 27(13): 4249-4269.
- [2] YU X L (于小林), WU X M (吴显明), DING X X (丁心雄), *et al.* Preparation and electrochemical performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(7): 1216-1220.
- [3] 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.
- [4] CHA H, LEE Y, KIM J, *et al.* Lithium-ion batteries: Flexible 3D interlocking lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(30): 1870131.
- [5] XIAO Y G (肖雨刚), ZHU Z H (朱志红), ZHU Y F (朱永芳), *et al.* Low temperature self propagating combustion synthesis of  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  nanoparticles and their electrochemical properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(8): 1673-1678.
- [6] BI X L, CHANG L J, LUO S H, *et al.* The recent progress of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as a poly-anionic cathode material for lithium-ion batteries[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(5): 5373-5398.
- [7] ZHU J F (朱军峰), YAN M M (闫萌萌), ZHU T (朱婷), *et al.* Preparation and electrochemical properties of cathode material PTAm-GO for lithium-ion batteries[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(11): 2341-2346.
- [8] QIAO H L, DUAN A R, WANG T, *et al.* Investigation on  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  synthesised through facile solid-state reaction[J]. Materials Technology, 2020, 35(9/10): 546-552.
- [9] ZHANG Q T, YAN C, MENG Y, *et al.* Hierarchical mesoporous  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  sheaf-rods as a high-performance lithium-ion battery cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 195-203.
- [10] KARUPPIAH D, PALANISAMY R, PONNAIAH A, *et al.* Eggshell-membrane-derived carbon coated on  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode material for li-ion batteries[J]. Energies, 2020, 13(4): 786.

(下转第 2285 页)