

FeCl₃—石墨层间化合物的结构 及电化学性能研究

龙光明 康永峰

(中国科学院青海盐湖研究所, 西安, 710043)

摘要 通过直接反应法制备了插入浓度不同的五种 FeCl₃ 石墨层间化合物。X 射线粉末衍射分析指出它们分别为一阶、二阶和三阶石墨层间化合物, $I_c(A)$ 分别为 9.39、13.4、14.92。通过循环伏安法对不同插入浓度的一阶层间化合物的电化学性能进行了研究。

关键词 FeCl₃—石墨层间化合物 XRD 循环伏安法

1 引言

石墨层间化合物以其独特的结构引起化学界的广泛兴趣。在石墨层间化合物中, 大多数研究都是针对石墨—氯化物层间化合物, 其中 FeCl₃ 石墨层间化合物最为重要。

石墨层间化合物形成特有的分阶结构^[1]。有人报道了 CF_x 用作锂—非水电解质体系中的阴极材料^[2,3], C₈K—K 电池被报道是可逆的化学电池, 其在室温下的 emf 仅为 0.2V^[4]。

石墨层间化合物自二十世纪三十年代被发现以来在国外一直受到化学家们的重视, 但在国内很少见有报道, 本文报道 FeCl₃—石墨层间化合物的结构及电气性能。

2 实验

2.1 FeCl₃—石墨层间化合物的制备

制备所用的无水 FeCl₃ 是通过纯净的铁粉与经过洗气和干燥过的氯气在隔绝空气的条件下直接反应而制得。无水 FeCl₃ 密封保存于干燥箱中备用。FeCl₃—石墨层间化合物的制备采用在氯气饱和下无水 FeCl₃ 与石墨直接反应^[5]制备, 制得的 FeCl₃—石墨层间化合物密封保存于干燥箱内。

2.2 化学分析

FeCl₃—石墨层间化合物的化学分析采用使 C 在高温下完全氧化为 CO₂, Fe 被氧为 Fe₂O₃, 层间化合物中的 Fe/Cl 认为是 1/3, 化学式计算法为:

$$\text{FeCl}_3 \text{ 的摩尔数} = (W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \times 2$$

C 的摩尔数=(W_{样品}-FeCl₃ 的摩尔数×M_{FeCl₃})/12

2.3 XRD 分析

FeCl₃—石墨层间化合物通过 X 射线衍射分析进行物相鉴定及结构分析。X 射线粉末衍射采用日本理光 D—MXA/ⅢB 型 XRD 粉末衍射仪,铜靶 Kα 线,40kV,30mA,扫描速度 6.10 度/分。

2.4 电化学性能研究

采用三角波电位扫描法(即循环伏安法)研究 FeCl₃—石墨层间化合物在 LiClO₄—PC 非水电解质体系中作为电池阴极材料的性能,金属 Li 作为阳极,扫描速度为 200mV/s。

3 结果与讨论

3.1 产物的组成

FeCl₃—石墨层间化合物制备的适宜温度为 280℃,反应时间为 24 小时,产物组成主要由反应物 C/FeCl₃ 比决定,表 1 列出不同 C/FeCl₃ 比得到的对应的石墨层间化合物的组成。

表 1 FeCl₃—石墨层间化合物的组成

编号	C/FeCl ₂	产物组成
F—1	2 : 1.5	C _{9.2-5} FeCl ₃
F—2	2 : 1.2	C _{11.3-12.0} FeCl ₃
F—3	2 : 0.7	C ₁₈ FeCl ₃
F—4	2 : 0.35	C _{25.0-4} FeCl ₃
F—5	2 : 0.17	C _{39.7-43.7} FeCl ₃

由表 1 可以看出,随着反应物中 FeCl₃ 的减少,产物中的 FeCl₃ 也随之减少,但不能认为 FeCl₃ 在石墨层间的插入是随意的。产物中的 C/FeCl₃ 与反应物中的并不成严格的正比关系,也就是说,反应中插入的与挥发掉的 FeCl₃ 的量是不同的,每种产物的插入量是由其结构决定的。

反应产物与文献报道的对比结果列于表 2。

3.2 产物的结构

以上五种 FeCl₃—石墨层间化合物及原石墨的 XRD 粉末衍射图见图 1。

衍射图中显示一系列尖锐的衍射峰,说明产物形成很好的有序结构。d 值与相对强度与原始反应物截然不同。一般情况下,只有(001)面反射能被观察到,这些(001)面反射都在小角度的位置,各衍射峰对应的(001)面已在衍射图中标明。对于一阶层间化合物,其在 c—轴方向上的重复距离为 9.36—9.39Å,二阶、三阶化合物的在 c—轴方向上的重复距离分别为 13.40Å 及 14.92Å,与文献报道值有一些偏差,但由于它们形成较宽的衍射峰,这些偏差就成为合理

的。

表 2 产物组成与文献报道的结果对比

编号	实验结果产物组成	I_c (A)	报道组成	文献报道 I_c (A)	阶数	Ref
F-1	$C_{9.2-5}FeCl_3$	9.39	$C_{5.9}FeCl_3$	9.37	1	[6]
F-2	$C_{11.3-12.0}FeCl_3$	9.36	C_7FeCl_3		1	[7]
F-3	$C_{18}FeCl_3$	13.4	$C_{20}FeCl_3$	12.80	2	[6]
			$C_{12}FeCl_3$		2	[7]
F-4	$C_{25.0-4}FeCl_3$	14.9	$C_{23-29}FeCl_3$	16.08	3	[6]
F-5	$C_{39.7-43.7}FeCl_3$	3.347	石墨	3.355		[本文]

在每一种产物中都存在石墨的衍射峰,在衍射图中用“*”号标出。说明在生成石墨层间化合物时,石墨未能完全转化为层间化合物,无论是形成高浓度或低浓度的层间化合物都不例外,这是由于反应过程中 $FeCl_3$ 在石墨层间扩散较慢而引起的。F-5 的衍射图表明没有形成层间化合物,其中的 $FeCl_3$ 为没有完全挥发的残留物。

3.3 电化学性能

以 F-1, F-2 分别作为阴极材料在 $LiClO_4-PC$ 非水电解质溶液中的循环伏安曲线见图 2。

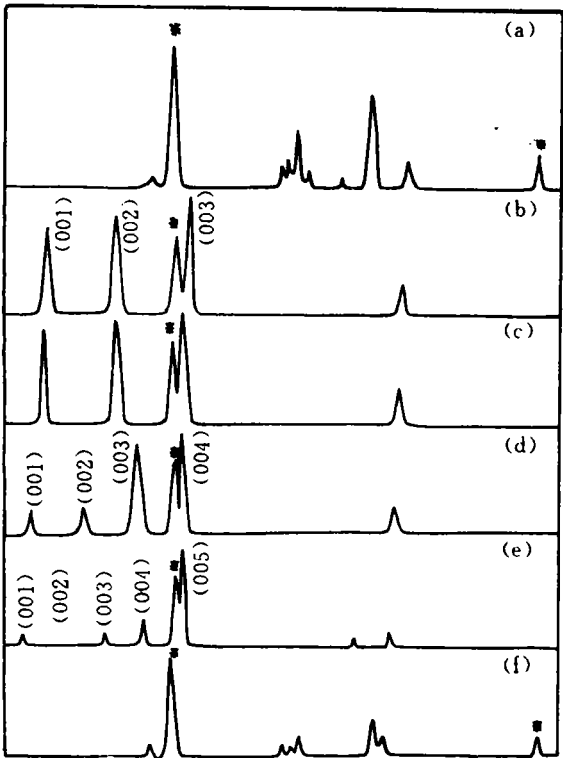


图 1. 产物及原石墨的 X 射线粉末衍射图
a. 原石墨 b. F-1(一阶) c. F-2(一阶)
d. F-3(二阶) e. F-4(三阶) f. F-5(石墨)

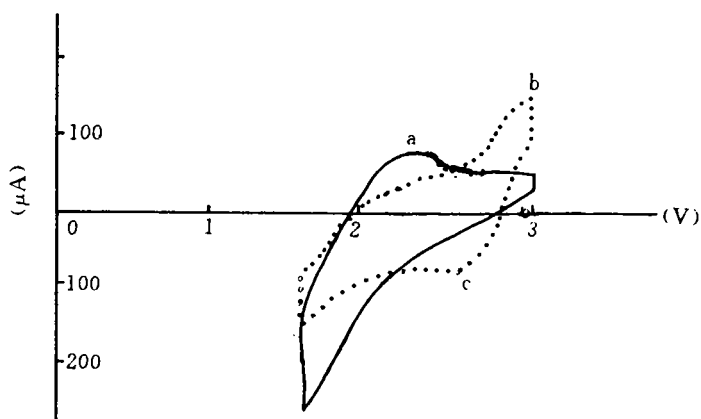
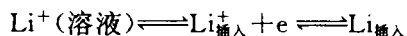


图 2. 在 $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 非水电解质体系中产物的循环伏安曲线
实线代表 F-1(较浓) 虚线代表 F-2(较稀)

由结构分析可知, F-1, F-2 都是一级层间化合物, 但它们的插入物浓度不同, F-1 为较浓而 F-2 是较稀的层间化合物。由它们的循环伏安曲线可以看出, 它们表现出不同的电化学性能。用 F-1 作为阴极材料, 当开始扫描时, 电流为阴极电流; 随着电位向正方向移动至 2.0V, 开始出现阳极电流, Li 开始失去电子被氧化为 Li^+ ; 随后阳极电流逐渐增大, 至 2.4V 出现阳极峰 a; 此后随着电位继续升高, 阳极电流稍下降后即保持平稳, 没有出现插入的 Li 的氧化电流峰。说明在此电极过程中很少有锂的插入。当电位至 3.0V, 改变电位变化方向, 阳极电流很快下降, 至 2.7V 出现阴极电流峰, 此时 Li 开始被还原。电位为 2.1V 后阴极电流迅速增大, 这时 Li^+ 大量被还原。另外可以看出, 此体系中阴极电流(即放电电流)远大于阳极电流(即充电电流), 这一性质在电池中有一定的应用价值。

以 F-2 作为阴极材料, 情况有所不同。在此情况下, 存在较大的锂插入。b 峰是插入的 Li 的氧化电流峰, c 峰是插入的 Li^+ 的还原电流峰。其过程可表达为:



在此体系中, 充电电流与放电电流大小接近。从循环 V-A 曲线还可以看出, F-1 和 F-2 具有相同的充放电转换电压。

参 考 文 献

- [1] Henry Selig and Lawrence B. Ebert, *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, 1980, 23, 281—283, Academic Press, Inc.
- [2] Fukuda, M. ,and Iijima, T. , *Power Sources 5*, New York, Academic Press, 1975, 713.
- [3] Watanabe, N. ,and Fukuda, M. , US Patent 3,700,502.
- [4] Aronson, S. , Salzano, F. S. ,and Belliafiore, D. , *J. chem, phys*, 1968, 49, 434.
- [5] Henry Selig and Lawrence B. Ebert, *Advances in Inorg. And Radiochem.* 1980, 23, 301, Academic Press, Inc.
- [6] Rudorff, W. ,and Schulz, H. , *Z. Anorg. Allg. Chem*, 1940, 245, 121.
- [7] Hooley, J. G. ,and Bartlett, M. W. *Carbon*, 1967, 5, 417.

The Structure and Electrochemical Properties of Graphite—FeCl₃ Intercalation Compounds

Long Guang ming Kang Yongfeng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xi'an 710043*)

Abstract

Five graphite—FeCl₃ intercalation compounds with different compositions were formed by direct reaction with graphite and non—aqueous FeCl₃. They were indicated to be 1, 2 or 3 stage respectively and have $I_c(\text{\AA})$ of 9.39, 13.40, 14.92 by XRD. Their circle V—A curves gave some information about their electrochemical properties, when two of them, with 1 stage and different compositions, were used as cathode material in LiClO₄—PC non—aqueous systems.

Keywords FeCl₃—graphite intercalation compounds, XRD, Circle V—A curves.