

钨青铜相和烧绿石相氟化铁作为锂/钠电池正极材料

曹敦平^{1,2}, 尹从岭³, 张金仓^{1,4*}, 李驰麟^{2*}

1. 上海大学物理系, 上海 200444;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;

3. 江西理工大学材料科学与工程学院, 赣州 341000;

4. 上海大学材料基因研究院, 上海 200444

* 联系人, E-mail: jczhang@shu.edu.cn; chilinli@mail.sic.ac.cn

2016-12-15 收稿, 2017-01-16 修回, 2017-01-24 接受, 2017-03-03 网络版发表

国家自然科学基金(51372263, 21301077, 11574194)、中国科学院“百人计划”和国家重点研发计划(2016YFB0901600)资助

摘要 氟化铁由于Fe-F键的高离子性和大的理论容量, 是发展大容量锂/钠电池的关键候选正极材料. 开发其新型矿物相是改善氟化铁类材料本征离子/电子导电率、减少非电化学活性组分辅助、提高其在转换反应和大尺寸离子嵌入方面活性的最有力手段, 也是难点所在. 本文总结了近年来通过模块化学和开框架策略探索新型结构原型的储能氟化铁的研究进展, 特别针对六方钨青铜(HTB)、四方钨青铜(TTB)、烧绿石相(pyrochlore)等进行了介绍, 这些成果解决了长期困扰氟基材料的导电性差、掺碳量高、储锂功率密度小、储钠能量密度低等难题.

关键词 氟化铁, 开框架相, 烧绿石相, 钨青铜相, 正极材料, 锂/钠基电池, 转换反应

为满足全球不断增长的能源需求, 同时希望降低对化石燃料的依赖及其燃烧所带来的环境污染, 开发新一代的储能体系是21世纪最为重要的研究之一. 锂离子电池(LIB)和钠离子电池(NIB)由于其潜在的高能量/功率密度正在受到广泛关注, 它们在大规模移动或静态储能市场有着广泛的应用前景, 如电动汽车和智能电网系统, 但高电化学性能的实现显著依赖于正极材料及其晶体结构原型的选择^[1,2]. 在LIB方面, 目前层状结构LiCoO₂, 尖晶石结构LiMn₂O₄, 橄榄石结构LiFePO₄及它们的衍生物为广泛采用的传统正极材料, 但受到结构约束, 它们的可逆容量仍然受限, 因此探索新型的结构原型以突破现有容量限制至关重要^[1]. Na资源在自然界中的分布和产量远优于Li资源, 且价格低廉, 因此NIB近来重新被重视, 层状过渡金属氧化物、聚阴离子框架、普鲁士蓝衍生

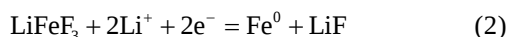
物目前被集中应用于NIB的正极材料^[2]. 由于钠离子更大的体积, 使许多可嵌锂的晶体结构并不适用于钠离子的可逆脱嵌, 因此探索新型储钠结构原型(特别是具有多维通道的开框架相)是发展NIB的关键.

作为一类潜在的正极候选材料, 自2000年左右Arai等人^[3]和Badway等人^[4]将其用作锂电池正极材料以来, 氟化物一直被持续研究. 其中, FeF₃具有超高的理论容量(712 mAh/g, 基于三电子转换反应)与较高的工作电压(2~3 V), 受到最多的关注, 特别是最近锂金属电池的发展, 为转换反应氟化物提供了新的机遇^[5]. 即使只考虑3 V区间的高电位嵌入反应, 其理论容量也可达到237 mAh/g, 大于LiFePO₄的170 mAh/g. 商业上的FeF₃属于ReO₃型结构, 其储锂反应机理为



引用格式: 曹敦平, 尹从岭, 张金仓, 等. 钨青铜相和烧绿石相氟化铁作为锂/钠电池正极材料. 科学通报, 2017, 62: 897–907

Cao D P, Yin C L, Zhang J C, et al. Bronze and pyrochlore type iron fluorides as cathode materials for Li/Na batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 897–907, doi: 10.1360/N972016-01405



反应(1)为单电子的嵌入反应, 反应(2)为随后发生的转换反应. 但由于 $\text{ReO}_3\text{-FeF}_3$ 具有大的能带宽度和致密结构, 其电子和离子导电率都较差, 且在电化学过程中, 即使在嵌入反应阶段, 也会产生多相反应行为, 从而影响其倍率性能^[4]. 为了提高 FeF_3 的电化学活性, 常用的方法是将商业的密结构相和导电碳均匀混合后高能球磨, 以实现活性颗粒的纳米化和与导电网络的亲密接触, 提高离子/电子的传输能力. 然而, 为了实现较好的电化学活性, 通常需要加入大量导电碳(大于15%, 质量百分比), 且升高电池运行的环境温度(70℃)^[4].

自2010年起, Li等人^[6-10]发现氟化铁有其他矿物相具有储能潜力, 其中六方钨青铜(HTB)和烧绿石相(pyrochlore)具有更加开放的通道结构, 可能会带来储锂和储钠性能的显著提升. 为了避免 HF , F_2 等不安全前驱体的使用, 他们首先提出采用温和易水解离子液体(IL)氟化的方法来合成储能用氟化铁材料, 通过离子液体的结构导向和软模板功能, 成功制备了纳米结构的HTB和pyrochlore相开框架氟化铁, 前者在无需原位加碳和室温运行的条件下即可表现出较

好的电化学活性^[6,7,10]. 通过模块化学和开框架策略, 他们成功构筑了动力学有利的、尺寸或维度增加的锂/钠离子通道, 突破了长期困扰氟基材料的导电性差、掺碳量高、储锂功率密度小、储钠能量密度低等难题. 通过构筑隧道结构, 实现了HTB氟化铁的动力学改善和高倍率储锂^[7,8]; 通过提高结晶度和减少表面包覆, 实现了HTB相脱水及其对转换反应容量的改善^[11]; 提出pyrochlore结构拓扑密化脱水制备高转换反应活性非晶态氟化铁的机理^[12]; 利用内部连通的三维离子通道实现了氟基微孔框架的大容量储钠性能(>200 mAh/g)^[10]; 以钾离子作为通道填充剂构造出稳定的零应力储钠的四方钨青铜(TTB)氟基材料^[13].

1 六方钨青铜结构(HTB相)

2010年, Li等人^[6]首次使用基于离子液体的低温溶解-沉积氟化方法, 合成了介孔形貌的HTB相氟化铁 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (图1). 合成所用的易水解型离子液体 BmimBF_4 不仅充当Fe前驱体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的反应溶剂、开框架的结构导向剂、控制纳米结构的软模板, 而且其负离子基团本身也作为氟源. 与一般的机械

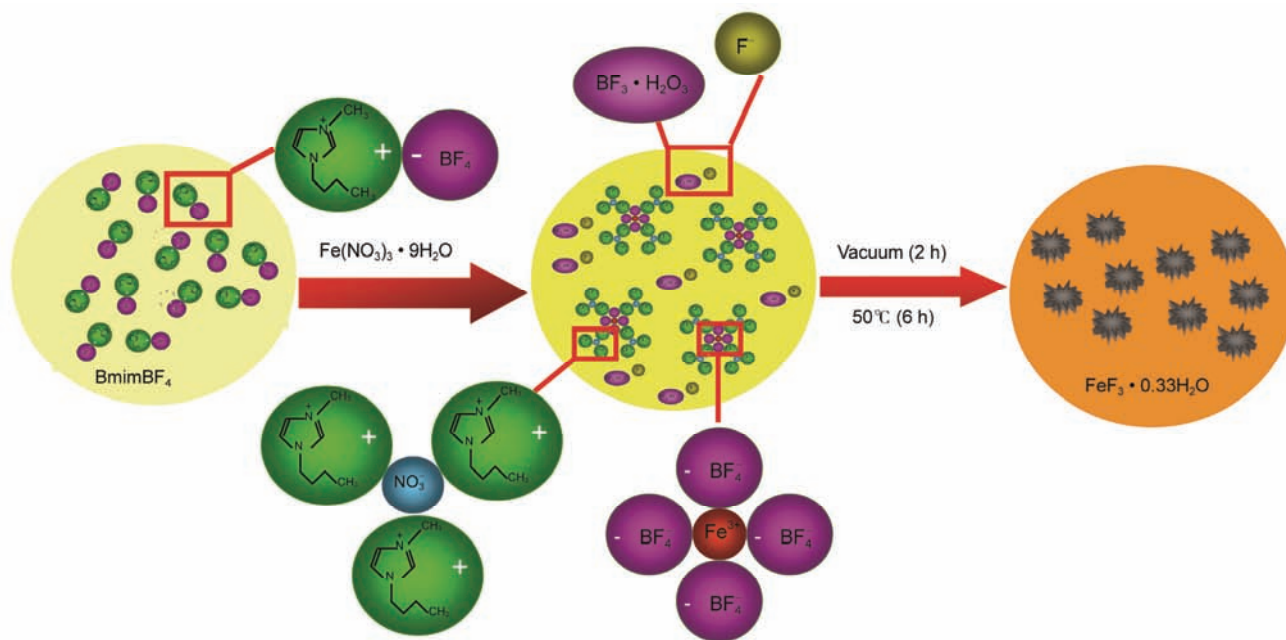


图1 (网络版彩色)基于离子液体的低温溶解-沉积氟化方法制备纳米结构的HTB相 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的示意图. Reprinted with permission from Ref. [6], Copyright © 2010 Wiley

Figure 1 (Color online) Scheme of fabrication process of nanostructured HTB $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ by ionic liquid based dissolution-precipitation fluorination at low temperature. Reprinted with permission from Ref. [6], Copyright © 2010 Wiley

球磨法和液相化学合成法相比,这种无水化学合成具有如下优势:(1) 整个反应温度接近室温(50℃),无需额外烧结即可获得结晶性良好的纳米结构;(2) 由于离子液体不宜挥发,可以在合成过程中通过真空处理来获得想要的产物微结构、形貌与结晶性;(3) 相比于腐蚀性强的氟源(如HF),离子液体本身作为氟源在环境上更加友好安全;(4) 离子液体介质可以有效阻止晶粒长大;(5) 相比于水相合成方法,这种非水相合成可使反应过程更加可控。

Li等人^[7]在2011年通过一系列表征对HTB相材料的微观结构、形貌和电化学反应机理等进行了进一步研究. 与传统的 ReO_3 型 FeF_3 材料相比, HTB型 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的独特开放隧道结构更加有利于 Li^+ 的传输与存储,其多孔的形貌有利于电解液的充分渗透. 通过晶体结构分析(图2), HTB相有2种Fe-F八面体存在,分别为 $\text{Fe}(1)\text{F}_6$ 和 $\text{Fe}(2)\text{F}_6$, $\text{Fe}(1)\text{F}_6$ 和 $\text{Fe}(2)\text{F}_6$ 八面体链通过共点的氟原子进行链接,形成沿[001]方向的六角边隧道. 隧道中的水分子起到稳定开框架骨架的作用,相对于[001]轴, FeF_6 八面体稍微倾斜以缩短F-O键的距离. 由扫描电子显微镜(SEM)图像可

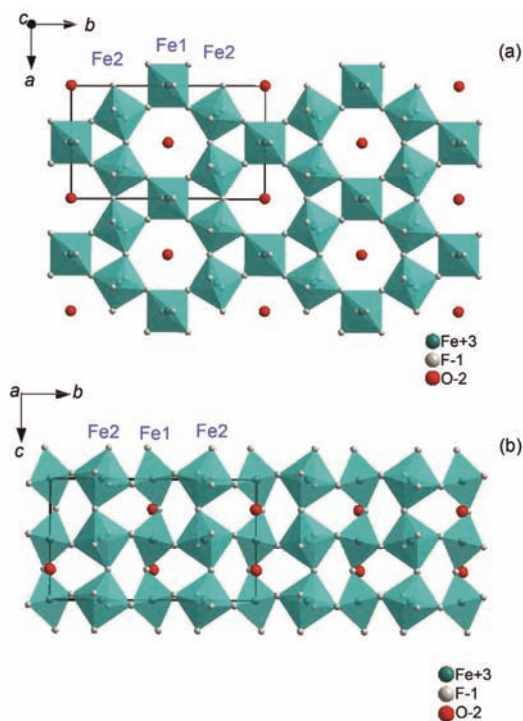


图2 (网络版彩色)HTB相 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构图. Reprinted with permission from Ref. [7], Copyright © 2011 Wiley
Figure 2 (Color online) Crystalline structure of HTB $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Reprinted with permission from Ref. [7], Copyright © 2011 Wiley

观察到, $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 由许多10 nm棒状小颗粒自组装成的100 nm海绵状二次颗粒组成,这种介孔形貌有利于电解液的渗透与电化学生活性的提高. 通过交流阻抗和直流极化测试,得到该材料的室温电子电导率为 $1.4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$,离子电导率为 $2.4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$.较高的本征电导率值使材料在不需要原位碳配线的情况下也可表现出较好的储锂容量性能,在0.1和1 C下其可逆嵌入容量分别可达150和115 mAh/g. 通过对材料电极不同循环阶段的X射线衍射(XRD)分析,结果发现在放电过程中衍射峰位置整体向左偏移,充电时峰又回到接近原来的位置,期间并没有新相的信号出现,晶胞参数随着锂嵌入量线性变化,证明了HTB相在整个嵌入反应电位区间表现出固溶电化学生行为. 但由于通道结晶水的存在,在转换反应发生前,一个结构单元最多能嵌入0.66个 Li^+ ,因为更多锂离子的嵌入会加剧结构中已有的由于水分子成键引起的扭曲,造成结构坍塌^[14]. 对于固溶反应的HTB相,在脱嵌反应后的晶胞体积变化为3.5%,小于两相反应 LiFePO_4 的7.0%。

HTB相的出现使原本绝缘的氟化物有成为高倍率嵌入反应正极的可能,为了进一步提高其倍率性能,需要更精细的电子配线以优化混合导电网络. 研究发现咪唑基离子液体,如 BmimBF_4 ,其阳离子基团与碳表面 π 电子形成强的相互作用,这一作用可以有效分散单壁碳纳米管团簇,使离子液体成为碳管和氟化物之间的夹层,起到原位黏结剂的作用^[8]. 碳管在氟化物成核前的掺入,使HTB相以更小的颗粒(10~20 nm)分散在碳管导电骨架上. 氟化物复合电极的混合导电网络优化使HTB相在2, 5和10 C下的可逆容量仍然维持在120, 100和75 mAh/g(图3)。

HTB相氟基材料在储锂方面的优异性能引起了诸多关注. Sun研究组^[15]也利用离子液体方法实现了 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒在石墨烯纳米薄片(graphene nanosheet, GNS)表面的均匀原位生长, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{GNS}$ 复合电极在0.1 C的可逆容量达到230 mAh/g, 40 C时仍然有74 mAh/g. 该研究组^[16]也使用溶剂热合成,在Ti箔表面生长出“花式” $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$,以此作为自支撑、无黏结剂的三维电极,其可逆容量在3 C下可达123 mAh/g, 10 C时依然有101 mAh/g. Wang研究组^[17]使用溶剂热方法制得的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$,在与15%(质量百分比)乙炔黑球磨后,其复合电极在0.5和5 C下的放电容量分别为162和137 mAh/g. 他们还通

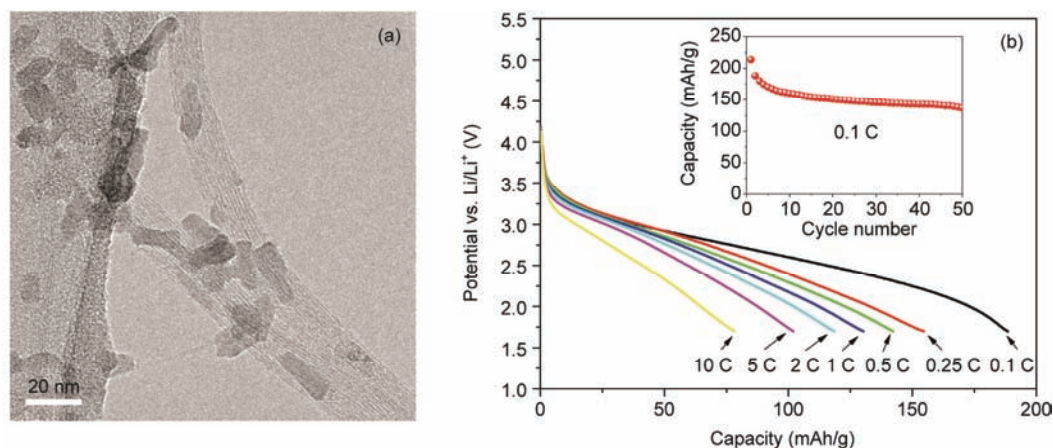


图3 (网络版彩色)含结晶水HTB相铁氟化物的形貌和电化学。(a) 单臂碳纳米管(SWNTs)配线的HTB相 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒的透射电子显微镜(TEM)图。(b) $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和碳管复合电极的嵌锂倍率性能图。插图: 复合电极在 0.1 C 下的循环性能。Reprinted with permission from Ref. [8], Copyright © 2011 American Chemical Society

Figure 3 (Color online) Morphology and electrochemistry of hydrated HTB fluoride phase. (a) TEM image of HTB $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles wired by SWNTs. (b) Rate performance of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ -CNT composites as Li-storage cathode. Inset: cycling performance of corresponding composite electrode at 0.1 C. Reprinted with permission from Ref. [8], Copyright © 2011 American Chemical Society

过Co掺杂手段,提高了HTB相的电化学性能,降低了电荷传输阻抗,提高了锂扩散系数^[18]。Liu等人^[19]通过液相方法和奥斯瓦尔德熟化机理(Ostwald ripening)获得了中孔结构的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 其在1.3~4.5 V电位区间、50 mA/g下的初期容量可达350 mAh/g, 预示了潜在转换反应的实现。

2 HTB相作为转换和储钠正极

HTB相不仅带来了氟化物嵌入反应倍率性能的巨大突破,其开框架特点也可以对锂驱动转换反应和储钠嵌入反应的活性带来显著改善。2013年, Li等人^[9]发现 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中存在孤立的本征 $\text{Fe}-\text{F}-\text{O}$ 八面体链,且这些八面体链带有极化,并以相反的极化方式交错分布。极化的八面体链相对不稳定,造成了 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 较差的热稳定性,从而使 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在惰性气氛下易快速脱水,生成结晶性差的无水 ReO_3 型 FeF_3 。然而在离子液体环境中, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是合成HTB相 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的很好的前驱体,其中离子液体作为脱水缓和剂起到了关键作用。 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 晶体中有类似的结构单元,它们对应的 $\text{Fe}(\text{F}_4\text{O}_2)$ 和 FeF_6 八面体单体通过顶点F离子连接,形成沿着[001]轴的八面体链。在脱水过程中, $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的配位结晶水优先失去,使得其八面体链的极化减弱,由于在离子液体中脱水较慢,极化减弱的离散八面体链有充足的时间互相链接,以构筑

HTB相的特征六角边隧道,而不是 ReO_3 相中更稳定的四角边通道。这种自上而下(top-down)的制备方法维持了前驱体中特征八面体链的不断裂,通过开框架固相间的拓扑转换,实现了高产率(接近100%)HTB相的制备。产物颗粒团聚的宏观形貌仍然维持了前驱体的样子,但脱水实现了HTB相最小颗粒的纳米化和结晶度减弱。为了加强混合导电网络,通常合成反应之前在离子液体中加入碳纳米管,由于碳管与HTB相表面离子液体保形包覆层之间的交互作用,纳米氟化物颗粒可以被碳管配线很好地分散,形成优化的导电网络。开框架 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 比密结构 FeF_3 表现出更好的储钠性能,其前期循环中的嵌钠容量在100 mAh/g以上,后续循环中也没有严重的容量突变衰减发生(图4)。 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 材料本身也被尝试作为锂电池正极材料,但其结构的不稳定性容易造成在循环过程中(特别涉及转换反应时)结晶水的释放,因此其容量显著衰减^[20,21]。

$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 虽然带有更少的结晶水,但在转换反应过程中其结晶水分子仍然有可能降解电解液的性能,因此我们需要寻找使HTB相完全脱水的方法。2016年, Hu等人^[11]通过在微相分离型离子液体中进行离子热氟化,成功实现了HTB相的脱水。他们发现提高HTB相的结晶度(减少通道缺陷),并减少其表面包覆是移除通道水分子的两大关键因素。因为结晶水分子通过在通道中成键起到稳定开框架骨架的作用,

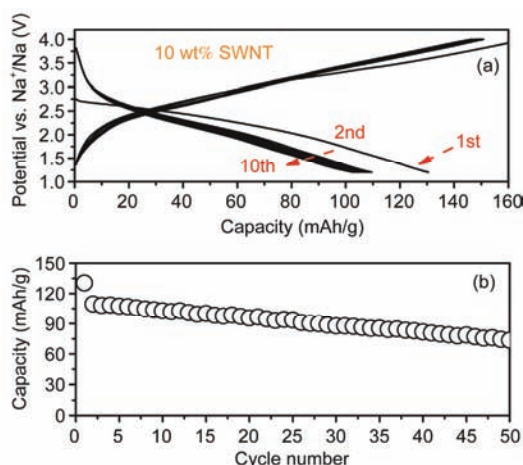


图4 (网络版彩色)由 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 前驱体制备的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和碳管复合电极在0.1 C时的储钠充放电曲线图(a)和循环性能图(b). Reprinted with permission from Ref. [9], Copyright © 2013 American Chemical Society

Figure 4 (Color online) Na-storage electrochemical curves (a) and cycling performance (b) of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ -CNT composite cathode (at 0.1 C) obtained from $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precursor based on top-down method. Reprinted with permission from Ref. [9], Copyright © 2013 American Chemical Society

不容易被移除,而采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体,其在宽的温度范围内都保持良好的溶解性(形成含过渡金属离子液体的类似物),从而使氟化沉淀发生在更高的温度,不仅有利于结晶度的提高,也有利于结晶水的蒸发.更好的结晶性可以愈合通道缺陷,使离子通道更加规整,减少晶格缺陷对结晶水分子的牵制;而基于更大尺寸正离子基团的微相分离型离子液体C10mimBF₄与BmimBF₄相比,可以显著减少离子液体在氟化物表面的包覆或残留,使隧道内的结晶水分子更容易通过表面迁出. HTB相的脱水导致显著的颗粒长大或合并,有利于氟化物振实密度的提高(图

5(a)). 离子热合成也引入O原子掺杂以取代F原子位,增加了氟化物的本征电子导电率,使其在很少碳纳米管配线(5%, 质量百分比)的情况下即表现出好的转换反应活性. 在至少100次循环下,其可逆容量达到200~450 mAh/g(图5(b)),比含结晶水 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的容量相应提高了100 mAh/g. HTB相在转换反应过程中有显著的无定型化趋势,其转换反应产物有着优异的空间分布,精细的Fe纳米颗粒均匀地嵌入LiF基质,随着循环次数的增加,电化学细化的Fe纳米颗粒尺寸进一步缩小. 然而充电产物很难回到原始的HTB相,取而代之的是带有缺陷的三金红石结构 FeF_3 或金红石 FeF_2 .

Duttine等人^[22]和Dambournet等人^[23]通过微波辅助合成了具有混合阴离子的HTB相铁基氟化物 $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8-x}\text{O}_{x/2}\square$ ($\square$ 代表阴离子缺陷),结果发现增加阴离子空穴和氢氧根取代氟位对可逆容量具有改善作用,通过XRD精修、原子成对分布函数(pair distribution function, PDF)分析和穆斯堡尔谱(Mössbauer spectroscopy)证实了未完全配位的 $\text{FeX}_5\square_1$ (X为 O^{2-} , F^- 或 OH^-)的形成. PDF方法也是研究转换反应过程中无序相和纳米晶相生成和分解的有效手段,通过PDF分析,发现锂化使HTB相转变成无序的金红石相和岩盐相,进一步转换反应导致LiF和纳米尺度金属Fe的生成;在随后的充电中,无序的金红石相重新生成^[23]. 这些转换反应机理与Li等人的结果是一致的. Fichtner研究组^[24]也对含结晶水的HTB- FeF_3 和还原氧化石墨烯(rGO)的复合材料的转换反应机理进行了剖析. HTB- FeF_3/rGO 在55℃时表现出稳定的放电容量(400~450 mAh/g)和超过100次循环的电化学稳定性. 他们也认为,在充电过程中,放电产物LiF和Fe转

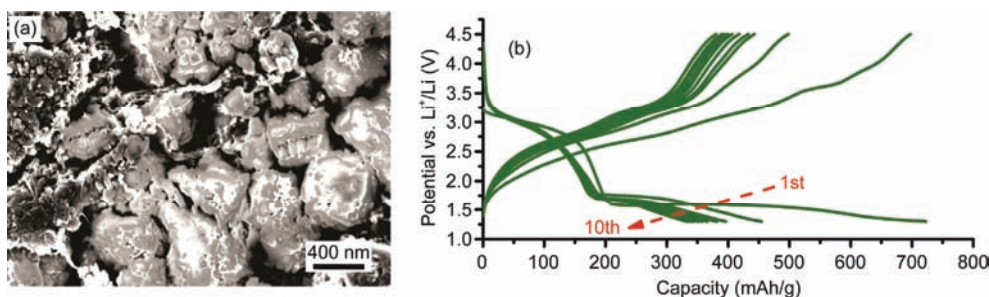


图5 (网络版彩色)脱水HTB相铁氟化物的形貌和电化学. (a) 脱水HTB相颗粒的SEM图. (b) 碳纳米管配线的脱水HTB相的锂驱动转换反应电化学曲线图. Reprinted with permission from Ref. [11], Copyright © 2016 Royal Society Chemistry

Figure 5 (Color online) Morphology and electrochemistry of dehydrated HTB fluoride phase. (a) SEM image of dehydrated HTB phase. (b) Li-driven conversion electrochemical curves of dehydrated HTB phase wired by CNTs. Reprinted with permission from Ref. [11], Copyright © 2016 Royal Society Chemistry

换到金红石 FeF_2 和无定型的 FeF_3 , 仍然没有实现HTB- FeF_3 框架的重新形成. 最近, Conte等人^[25]通过穆斯堡尔谱对 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 相的转换反应机理作了更深入的解析.

3 烧绿石结构(pyrochlore相)

上述HTB相具有一维隧道结构, 对于更大的钠离子输运, 一旦通道被部分阻塞会引起储钠性能的衰减, 因此对于储钠需要追求具有更多维度的开放离子通道. 与普鲁士蓝(PB)或金属有机框架(MOF)的结构特点类似, 烧绿石相($\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)具有内部连通的三维离子通道, 其晶胞体积可达 $1130 \text{ \AA}^3$, 比HTB相的 $710 \text{ \AA}^3$ 和 ReO_3 相的 $310 \text{ \AA}^3$ 都要大很多^[10]. 与HTB相不同, $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 不具有 Fe-F 八面体链, 它的 FeF_6 八面体单元以更随机的方式共顶点链接, 形成蜿蜒曲折的离子通道, 结晶水分子被束缚在顶点削去的四面体洞腔中(图6). 因此, 合成这类微孔框

架需要更少的外界能量, 通常 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在室温离子液体中即可溶解氟化, 很快沉淀出烧绿石相. 虽然烧绿石相的结构柔韧性更好, 然而其无法通过增加外界能量和进一步脱水而拓扑转变到HTB相, 两者配位单元链接方式的显著差异导致它们的热力学形成路径不同. 离子液体的咪唑型阳离子大小可以控制烧绿石相颗粒尺寸和形貌. 当使用 BmimBF_4 、并加入碳纳米管配线时, 氟化物颗粒只有 10 nm 左右, 受到离子液体薄层和纳米石墨烯的双层包覆, 其颗粒不再长大, 可以发现原本加入的碳管不见了, 预示着由于氟化物颗粒表面离子液体正基团和碳管的强交互力, 导致碳管被碎片化后也吸附到颗粒表面, 这样的修饰使氟化物电极获得更优化的混合导电网络. 相反, 当使用 $\text{C}_{10}\text{mimBF}_4$ 时, 由于离子液体的微相分离特性, 其正基团无法在氟化物成核时实现快速保形包覆, 从而使得表面更清洁的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 显著长大, 其颗粒尺寸可达 $200 \sim 300 \text{ nm}$, 并长成八面体形

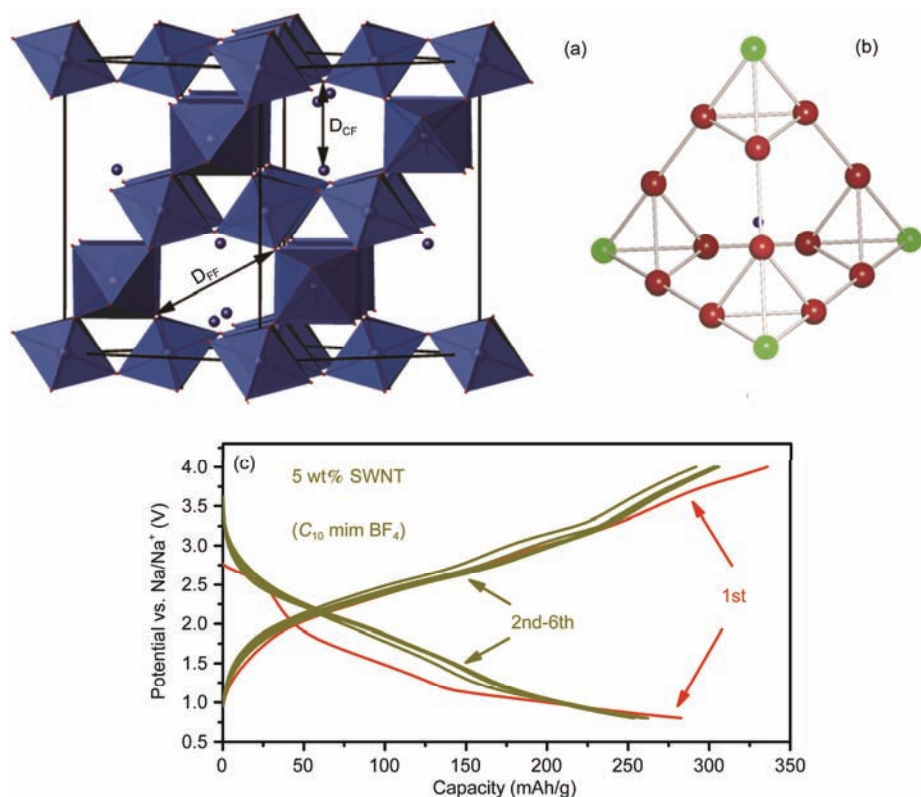


图6 (网络版彩色)烧绿石相铁氟化物的结构和电化学. (a) 烧绿石相 $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构图. (b) 烧绿石相结晶水分子所在洞腔的结构图. (c) $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和碳管复合电极在 0.1 C 时的储钠充放电曲线图. Reprinted with permission from Ref. [10], Copyright © 2013 American Chemical Society

Figure 6 (Color online) Structure and electrochemistry of pyrochlore fluoride phase. (a) Crystalline structure of pyrochlore $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. (b) Structure scheme of open cavity in pyrochlore with hydration water molecule inside. (c) Na-storage electrochemical curves of $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ -CNT composite cathode at 0.1 C . Reprinted with permission from Ref. [10], Copyright © 2013 American Chemical Society

状, 由于颗粒表面离子液体吸附层的减少, 期间碳管也不再发生显著裂解和碎片化. 良好的混合导电网络使BmimBF₄下合成的FeF₃·0.5H₂O具有稳定的储锂性能, 在0.1 C时的容量为143 mAh/g, 300次循环后依然保持在114 mAh/g, 循环稳定性也受益于开框架通道的内部连通性和结构柔韧性. 然而对于储钠, 颗粒表面清洁看起来比混合导电网络更重要, C₁₀mimBF₄下合成的FeF₃·0.5H₂O在0.1 C时的储钠容量可达250 mAh/g, 钠驱动转换反应的参与并没有显著恶化其储钠性能.

最近, Chung研究组^[26,27]将烧绿石相纳米颗粒嵌入还原氧化石墨烯层间, 形成复合电极FeF₃·0.5H₂O-rGO, 在0.05 C时获得266 mAh/g的储钠容量. 他们通过高分辨TEM, 选取电子衍射(SAED)以及X射线吸收谱(XANES)对材料的储钠反应机理进行了表征. 结果表明, 当放电至2 V时, 即有NaF和单质Fe的形成, 当放电至1.5 V时, 这两个产物同样存在, 并且材料由孔道结构向无序化结构转变; 在充电过程中, NaF与单质Fe在4.2 V时仍然存在, 直到4.5 V时才消失, 并检测到FeF₃信号. 烧绿石相的形貌可调给多样化的低温合成手段提供了机会, Wen研究组^[28]通过溶剂热方法实现了分层次的介孔结构烧绿石相的自组装, 在没有原位导电配线辅助的情况下, 实现了超过200 mAh/g的可逆储锂容量, 在5 C时的容量仍然可以超过100 mAh/g. 他们进而使用油酰胺(oleylamine)作为烧绿石相的尺寸调节剂, 在10 C时获得了100 mAh/g左右的储锂容量^[29]. Wang研究组^[30]在离子液体中对烧绿石相进行多壁碳纳米管配线, 使其储钠容量在100 mA/g, 50次循环后依然维持在115 mAh/g.

烧绿石相的结晶水分子在蜿蜒曲折通道中成键较强, 与笔直通道的HTB相相比更难脱水, 因此无法通过提高合成温度来排除结晶水. 考虑到烧绿石相的低温析出特点, 2013年, Li等人^[12]在冰点(0℃)的离子液体环境中进行氟化沉积合成, 使水分子冻结, 避免其参与氟化物的成核过程. 这一策略确实实现了氟化物的脱水, 但意外地伴随着产物的高度无定型化, 相当于将烧绿石相拓扑致密化. 烧绿石相的骨架柔韧性好, 掏空其填充物(如结晶水分子)或往里塞更多填充物(如嵌锂)都易导致其无定型化, 在锂驱动的嵌入反应还未结束时, 烧绿石相已经显著无定型化^[10,12]. 通过PDF函数表征发现, 虽然结晶水抽空破坏了烧绿石相的长程有序, 但其短程有序仍然维持,

证实了无定型相是由烧绿石相拓扑密化而形成. 无定型相氟化铁表现出独特的纳米片形貌(厚度55 nm), 表面被冻结的较厚离子液体(15 nm厚)所覆盖, 当有碳管加入时, 纳米片被揉成多孔微球形貌, 这些微球被碳管串连, 显著的形貌演化由离子液体层与碳管交互作用所引发. 脱水使嵌入反应的嵌锂量从烧绿石相的0.5个Li增加到无定型相的接近1个Li, 电位也相应提高了200 mV左右, 脱水相的可逆容量在嵌入反应阶段可超过200 mAh/g(1电子转移), 其转换反应的发生也不会导致高电位(3 V)嵌入反应曲线的衰减(60次循环后的容量仍稳定在200 mAh/g), 而基于烧绿石相坍塌的转换反应会导致容量不可逆的快速衰减(18次循环后的容量只有50 mAh/g左右)(图7). Dambournet等人^[31]也对无定型相FeF₃进行了穆斯堡尔谱和PDF精修的详细表征, 发现无定型相包含两类FeF₆八面体单元.

可以看到, 结晶水分子起到稳定开框架骨架的作用, 其与框架配体可形成较强的键合(如氢键), 使其不易脱离骨架而自由释放. 骨架中的结构水一般不会参与电化学反应, 但是如果涉及转换反应, 原本骨架会坍塌, 从而使结构水分子进入电解液, 可能会引起电解液的降解反应. 因此对于此类材料的嵌入反应, 我们希望结构水分子的存在能稳定结构和实现高倍率; 但对于转换反应, 我们希望去除结构水以实现更好的转换活性和效率.

4 四方钨青铜结构(TTB相)

继HTB相和pyrochlore相后, 2016年, Li等人^[13]又提出将TTB开框架结构的铁基氟化物(K_{0.6}FeF₃)应用于钠离子电池的正极材料. TTB相以热稳定性更好的钾离子作为通道填充来取代结晶水分子, 不仅实现了更健壮的开框架相(TTB), 使简便的固相合成和原位球磨合成路径成为可能, 其正电荷填料也使氟化铁处于有利于“离子电池”的还原态. 隧道型的TTB相可通过拓扑密化同样隧道型的HTB相得到, 期间本征Fe-F八面体链不会断裂, 但它们的链接方式发生改变, 使HTB中唯一的六角边隧道转变成TTB中交错排列的五角边和四角边隧道(图8). 在TTB相中, Fe³⁺与Fe²⁺都与F离子六配位, FeF₆八面体单元通过F共顶点链接, 形成沿着[001]方向的八面体链. 为了减少TTB相的扭曲或应力, Fe³⁺和Fe²⁺倾向于绕着四角边洞腔(perovskite cage)交错排列, 而不围绕四角

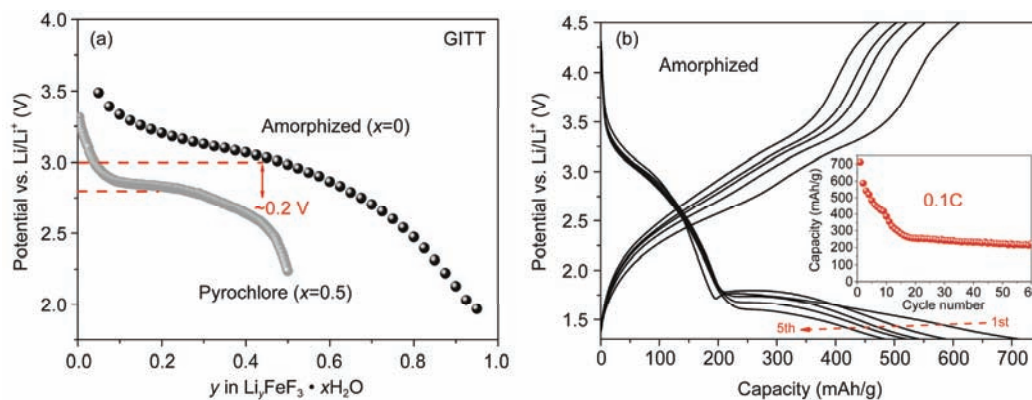


图7 (网络版彩色) 无定型相铁氟化物的电化学. (a) 无定型相和烧绿石相在GITT条件下的嵌锂放电曲线对比图. (b) 无定型相和碳管复合电极在0.1 C时的锂驱动转换反应电化学曲线图. 插图: 复合电极在0.1 C下的循环性能. Reprinted with permission from Ref. [12], Copyright © 2013 Wiley

Figure 7 (Color online) Electrochemistry of amorphized fluoride phase. (a) Comparison of Li-storage discharge curves at GITT condition between amorphous and pyrochlore phases. (b) Li-driven conversion electrochemical curves of amorphous-CNT composite cathode at 0.1 C. Inset: cycling performance of corresponding composite electrode at 0.1 C. Reprinted with permission from Ref. [12], Copyright © 2013 Wiley

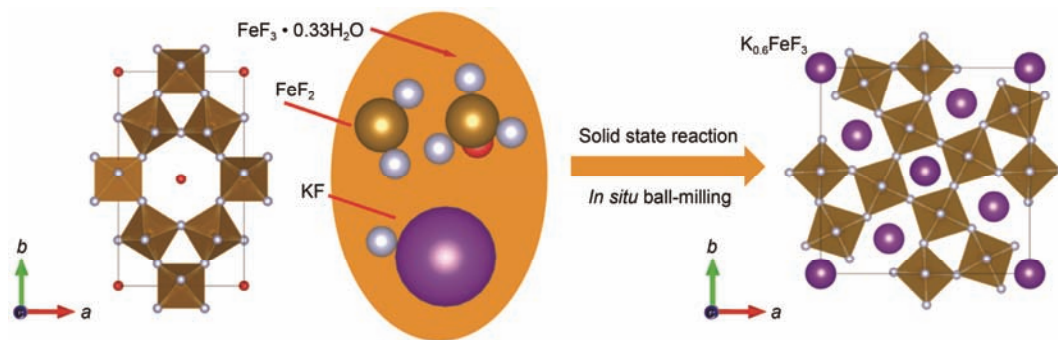


图8 (网络版彩色) 以HTB相为前驱体之一, 通过固相或球磨反应制备TTB相的示意图. Reprinted with permission from Ref. [13], Copyright @2016 Royal Society Chemistry

Figure 8 (Color online) Scheme of fabricating TTB phase by solid state reaction and *in-situ* ball-milling using HTB phase as one of the precursors. Reprinted with permission from Ref. [13], Copyright @2016 Royal Society Chemistry

边的位置被 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 随机占据. 更大尺寸钾离子的预支撑实现了TTB相近零应力的储钠电化学行为. 固相合成的 $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ 在与20%(质量百分比)的科琴碳(Ketjen black)球磨后, 实现了首次钾脱出充电容量125 mAh/g和后续的可逆钠脱嵌容量100~150 mAh/g.

5 总结与展望

氟化铁由于Fe-F键的高离子性和大的理论容量, 是发展大容量锂/钠电池的关键候选正极材料. 开发其新型矿物相是改善氟化铁类材料本征离子/电子导电率、减少非电化学活性组分辅助、提高其在转换反应和大尺寸离子嵌入方面活性的最有力手段, 也是难点所在.

本文总结了近年来通过模块化学和开框架策略

探索新型结构原型的储能氟化铁的研究进展, 特别针对HTB, TTB, pyrochlore等相. 这些进展突破了长期困扰氟基材料的导电性差、掺碳量高、储锂功率密度小、储钠能量密度低等难题. 利用离子液体的多重功能实现了多种合成机制的探索, 开发了低温合成氟基开框架材料的溶解-沉积氟化方法, 实现了氟化物开结构相间的固-固拓扑转化, 优化了基于碳纳米管和离子液体交联的多尺度电子/离子配线网络.

对于本文中的氟化物, 本征晶体结构调整和开放通道形成会引起电位曲线演化, 放电电位范围变宽一定程度上降低了容量释放的下限电位, 但是开框架相的构筑会使电化学过程向固溶反应行为转变, 固溶反应没有额外多相界面的形成, 有利于材料高倍率性能的实现, 这是此类框架型材料的优势之一.

本系列材料易于缺陷富集或纳米化,也会使电位范围变宽,但带来的正面效应也是倍率/容量性能的改善.一定的结构应力可提高反应电位,但是框架材料却以缓解结构应力(或扭曲)来换取动力学性能的提高,这一热力学电位和动力学输运能力之间的矛盾在其他Mn基氧化物和聚阴离子框架材料中同样存在.

储能氟化物研究的原始动力是其具有潜在更高的能量密度(无论对于嵌入反应还是转换反应),与锂金属负极结合的, FeF_3 的三电子反应的能量密度可接近 900 Wh/kg , 接近锂硫电池的理论能量密度^[5]. 其作为嵌入正极也具有超过 200 mAh/g 的可逆容量,可与目前层状过渡金属氧化物正极的容量相当. 本文主要侧重开框架策略针对氟化物体系的结构合成设计及其反应机理演化的小结,该类材料拥有好的循环稳定性、倍率性能和能量密度,具有潜在的应用价值,特别是作为将来锂金属电池用的转换正极材料.与硫电极相比,氟化物不易溶解,因此可减少导电非活性添加剂的使用,使其具有潜在更高的体积能量

密度.某些开框架氟基材料在反应过程中易于无序化,但短程有序仍可维持(如烧绿石相),不会影响其电化学可逆性.

开框架策略的引入为提高氟化物本征离子/电子导电率、实现高倍率稳定循环提供了解决途径,如果将来能进一步优化电极的混合导电网络构架,实现更小的电位极化和更高的转换反应效率,将使氟基材料在锂金属电池正极端具有更多的优势.开框架策略期望被推广到更多氟基结构原型的探索中,通过特殊合成手段、通道填充操纵和本征导电率调控,以期进一步升级锂/钠(离子)电池的容量和倍率性能;开框架相的初始结构(微结构)选择、尺寸效应和表面缺陷可调性有望带来转换产物空间分布和混合导电网络的更优化,以期进一步发挥氟化物在多电子、高电位转换反应活性和效率方面的潜在优势,也期望通过引入更多赅电容贡献进一步提高氟化物的倍率性能,为未来基于转换反应的锂金属电池的产业化提供材料支持.这一研究风格和对应的矿物相原型也可推广到其他能量储存和转换材料体系中.

参考文献

- 1 Li H, Wang Z, Chen L, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Adv Mater*, 2009, 21: 4593–4607
- 2 Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11636–11682
- 3 Arai H, Okada S, Sakurai Y, et al. Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides. *J Power Sources*, 1997, 68: 716–719
- 4 Badway F, Pereira N, Cosandey F, et al. Carbon-metal fluoride nanocomposites: Structure and electrochemistry of $\text{FeF}_3\text{-C}$. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1209–A1218
- 5 Wu F, Yushin G. Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, doi: 10.1039/C6EE02326F
- 6 Li C, Gu L, Tsukimoto S, et al. Low-temperature ionic-liquid-based synthesis of nanostructured iron-based fluoride cathodes for lithium batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 3650–3654
- 7 Li C, Gu L, Tong J, et al. A mesoporous iron-based fluoride cathode of tunnel structure for rechargeable lithium batteries. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 1391–1397
- 8 Li C, Gu L, Tong J, et al. Carbon nanotube wiring of electrodes for high-rate lithium batteries using an imidazolium-based ionic liquid precursor as dispersant and binder: A case study on iron fluoride nanoparticles. *ACS Nano*, 2011, 5: 2930–2938
- 9 Li C, Yin C, Mu X, et al. Top-down synthesis of open framework fluoride for lithium and sodium batteries. *Chem Mater*, 2013, 25: 962–969
- 10 Li C, Yin C, Gu L, et al. An $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ polytype: A microporous framework compound with intersecting tunnels for Li and Na batteries. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11425–11428
- 11 Hu J, Zhang Y, Cao D, et al. Dehydrating bronze iron fluoride as high capacity conversion cathode for lithium batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 16166–16174
- 12 Li C, Mu X, Van Aken P A, et al. A high-capacity cathode for lithium batteries consisting of porous microspheres of highly amorphized iron fluoride densified from its open parent phase. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 113–119
- 13 Han Y, Hu J, Yin C, et al. Iron-based fluorides of tetragonal tungsten bronze structure as potential cathodes for Na-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7382–7389
- 14 Li Z, Wang B, Li C, et al. Hydrogen-bonding-mediated structural stability and electrochemical performance in iron fluoride cathode materials. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 16222–16228

- 15 Li B, Rooney D W, Zhang N, et al. An *in situ* ionic-liquid-assisted synthetic approach to iron fluoride/graphene hybrid nanostructures as superior cathode materials for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 5057–5063
- 16 Li B, Cheng Z, Zhang N, et al. Self-supported, binder-free 3D hierarchical iron fluoride flower-like array as high power cathode material for lithium batteries. *Nano Energy*, 2014, 4: 7–13
- 17 Tan J, Liu L, Hu H, et al. Iron fluoride with excellent cycle performance synthesized by solvothermal method as cathodes for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 251: 75–84
- 18 Liu L, Zhou M, Yi L, et al. Excellent cycle performance of Co-doped FeF_3/C nanocomposite cathode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17539–17550
- 19 Liu J, Liu W, Ji S, et al. Iron fluoride hollow porous microspheres: Facile solution-phase synthesis and their application for Li-ion battery cathodes. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5815–5820
- 20 Liu L, Guo H, Zhou M, et al. A comparison among $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and FeF_3 cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies. *J Power Sources*, 2013, 238: 501–515
- 21 Shi Y, Wu N, Shen M, et al. Electrochemical behavior of iron(III) fluoride trihydrate as a cathode in lithium-ion batteries. *Chem Electrochem*, 2014, 1: 645–654
- 22 Duttine M, Dambournet D, Penin N, et al. Tailoring the composition of a mixed anion iron-based fluoride compound evidence for anionic vacancy and electrochemical performance in Li cells. *Chem Mater*, 2014, 26: 4190–4199
- 23 Dambournet D, Chapman K W, Duttine M, et al. Lithium insertion mechanism in iron-based oxyfluorides with anionic vacancies probed by PDF analysis. *Chem OPEN*, 2015, 4: 443–447
- 24 Pohl A, Faraz M, Schroder A, et al. Development of a water based process for stable conversion cathodes on the basis of FeF_3 . *J Power Sources*, 2016, 313: 213–222
- 25 Conte D E, Di Carlo L, Sougrati M T, et al. Operando mössbauer spectroscopy investigation of the electrochemical reaction with lithium in bronze-type $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 23933–23943
- 26 Ali G, Oh S H, Kim S Y, et al. An open-framework iron fluoride and reduced graphene oxide nanocomposite as a high-capacity cathode material for Na-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10258–10266
- 27 Ali G, Lee J H, Cho B W, et al. Probing the sodiation-desodiation reactions in nano-sized iron fluoride cathode. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 307–316
- 28 Lu Y, Wen Z, Jin J, et al. Hierarchical mesoporous iron-based fluoride with partially hollow structure: Facile preparation and high performance as cathode material for rechargeable lithium ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 8556–8562
- 29 Lu Y, Wen Z Y, Jin J, et al. Size-controlled synthesis of hierarchical nanoporous iron based fluorides and their high performances in rechargeable lithium ion batteries. *Chem Commun*, 2014, 50: 6487–6490
- 30 Jiang M, Wang X, Hu H, et al. *In situ* growth and performance of spherical $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoparticles in multi-walled carbon nanotube network matrix as cathode material for sodium ion batteries. *J Power Sources*, 2016, 316: 170–175
- 31 Dambournet D, Duttine M, Chapman K W, et al. Resolving and quantifying nanoscaled phases in amorphous FeF_3 by pair distribution function and mössbauer spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14039–14043

Summary for “钨青铜相和烧绿石相氟化铁作为锂/钠电池正极材料”

Bronze and pyrochlore type iron fluorides as cathode materials for Li/Na batteries

CAO DunPing^{1,2}, YIN CongLing³, ZHANG JinCang^{1,4*} & LI ChiLin^{2*}

¹ Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

³ College of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Engineering, Ganzhou 341000, China;

⁴ Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China

* Corresponding authors, E-mail: jczhang@shu.edu.cn; chilinli@mail.sic.ac.cn

Iron fluoride is the key candidate of cathode materials for high capacity Li/Na based batteries, owing to high ionicity of Fe–F and large theoretical capacity of fluoride. Exploring novel mineral phases of iron fluoride enables the improvement of intrinsic ion/electron conductivity, decreasing the use of electrochemical non-active components. It can lead to the activation of fluorides in terms of conversion reaction and large-sized cation (e.g., Na⁺) storage. This paper summarizes the recent progress on exploring novel structure prototypes of energy storage iron fluorides by module chemistry and open framework strategies, especially on hexagonal tungsten bronze (HTB), tetragonal tungsten bronze (TTB) and pyrochlore phases. These results address the important issues of fluorides on their poor conductivity, high carbon wire content, low Li-insertion power density and low Na-storage energy density.

The HTB iron fluoride (FeF₃·0.33H₂O) is of tunnel structure, which is beneficial for the kinetic improvement and high rate Li (de)insertion. Complete dehydration of HTB phase is enabled by enhancing the crystallinity of HTB and removing its surface coating species. Pyrochlore iron fluoride of microporous framework (FeF₃·0.5H₂O) is endowed with interconnected three-dimensional (3D) open ion channels, enabling high reversible capacity of Na storage even under the involvement of conversion reaction. In contrast to HTB phase, dehydrating more flexible pyrochlore phase would cause serious amorphization (i.e., from topotactic densification of pyrochlore) however with the preservation of short-range ordering. The dehydration of open framework fluorides remarkably improves the conversion capacity and its retention, especially with good maintenance of higher voltage intercalation region. Ionic liquid based synthesis methods, e.g., dissolution-precipitation fluorination, ionothermal fluorination and solid-solid topotactic transformation in a top-down way, are explored to prepare the HTB and pyrochlore phases. The ionic liquid residual at fluoride grain or carbon wire surfaces allows an optimized ion/electron mixed conductive network based on the interaction with ionic liquid interlayer as binder. By using thermally more stable K-ion as channel filler instead of H₂O molecule, more robust iron fluoride of TTB (K_{0.6}FeF₃) with coexistence of Fe²⁺ and Fe³⁺ is achieved by either conventional solid state reaction or mechanochemical method. TTB phase enables a near zero-strain reversible Na storage as cathode.

iron fluoride, open framework, pyrochlore phase, bronze phase, cathode material, Li/Na batteries, conversion reaction

doi: 10.1360/N972016-01405