

上海硅酸盐所锂/钠电池开框架电极结构合成设计获系列进展

探索新型电极材料构架对发展大容量和高倍率的锂/钠（离子）电池至关重要。开框架结构不仅有利于快速反应钠离子通道的构筑，其结构分解后的产物空间分布优化也有利于多电子转换反应活性和效率的提高，框架相结构单元的离散分布甚至可使转换反应发生在分子尺度上，可进一步改进转换产物的空间分布，减缓多相界面对迁移离子通过的羁绊。

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟带领的研究小组在锂/钠电池开框架电极的结构合成设计研究方面取得了系列进展，相关成果发表在ACS Nano、Chem. Mater.、J. Mater. Chem. A（2）等期刊上。

继首次实现六方钨青铜（HTB， $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ）和烧绿石相（Pyrochlore， $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ）氟化物用于钠电池正极材料后（J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11425-11428；Chem. Mater. 2013, 25, 962-969），该团队近期再次提出将四方钨青铜（TTB）开框架结构应用于钠离子电池的正负极材料。TTB相以热稳定性更好的钾离子作为通道填充来取代水分子，不仅实现了更健壮的开框架相，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。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。 $\text{K}_0.6\text{FeF}_3$ 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。铌基TTB相（ $\text{KNb}_2\text{O}_5\text{F}$ ）可作为钠离子电池的嵌入型负极材料，它可通过简单的KF掺杂商品 Nb_2O_5 实现，其中K和F分别作为通道支撑物和配位取代物存在。这一策略显著提升了材料的电子和离子导电率，即使对于没有任何修饰的陶瓷状大颗粒，也表现出高度的循环稳定性。相关研究成果发表在J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 7382-7389。（图1）和Chem. Mater. 2016, 28, 3139-3147。（图2）上。

基于转换反应的锂金属电池由于其更高能量密度正在受到日益关注，要充分利用氟化物开框架相在转换反应中的优势，首先需要移除其通道结晶水。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，不容易被移除，即使移除也通常伴随着开框架相的致密化和非晶化。继前期实现Pyrochlore相的脱水后（Adv. Energy Mater. 2013, 3, 113-119.），最近该团队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，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，作为转换正极，在至少100次循环下其可逆容量达到200-450 mAh/g，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。相关研究成果发表在J. Mater. Chem. A 2016, 4, 16166-16174上（图3）。

与常规的配体紧凑链接型的转换电极相比，具有转换反应活性的离散结构单元组成的开框架相有利于其转换反应发生在分子尺度。该团队以团簇型杂多酸盐（POM）为例，通过Al（Si）驱动的聚合，并且使其聚阴离子基团与带正电的石墨烯发生静电杂化，实现了POM材料在电解液中的低溶解性和在导电网络中的高载量。Al基POM作为储锂负极表现出大于1000 mAh/g的可逆容量和多于1100次的长循环，并可容忍高达20A/g的电流密度。其发生在分子尺度的六电子转换反应和伴随的转换产物的空间分布优化是实现这一团簇型开框架相高电化学活性的关键。然而其储钠容量显著小于储锂容量，验证了该团队此前提出的“锂/钠驱动转换反应活性和效率高度依赖于其反应路径变化及其带来的混合导电网络演化”的观点（J. Mater. Chem. A 2015, 3, 509-514）。相关研究成果发表在ACS Nano 2016, 10, 5304-5313（图4）上。

相关研究工作得到了中科院百人计划、国家自然科学基金和中国博士后科学基金等项目的资助和支持。

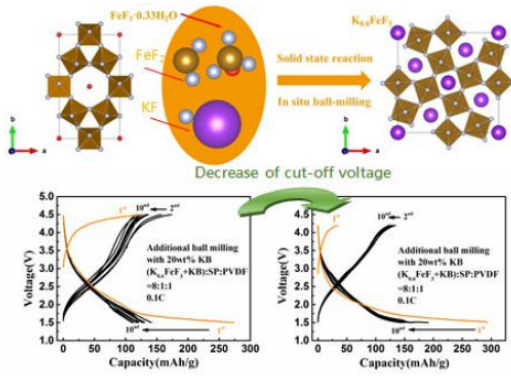


图1: 四方钨青铜结构铁基氟化物作为钠离子电池的潜在正极材料

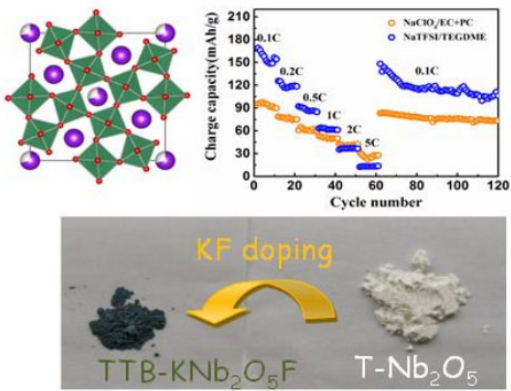


图2: 四方钨青铜框架作为钠离子电池的潜在负极材料

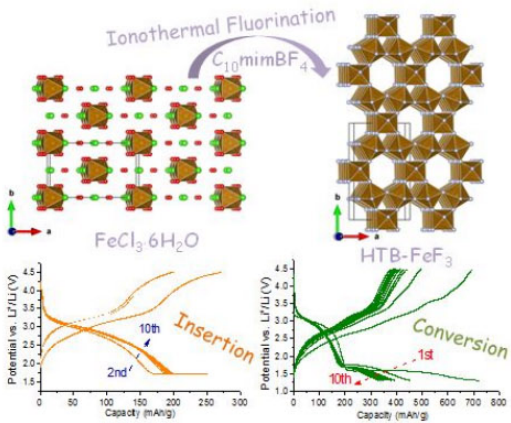


图3: 钨青铜相氟化铁的脱水及其作为大容量转换正极在锂电池中的应用

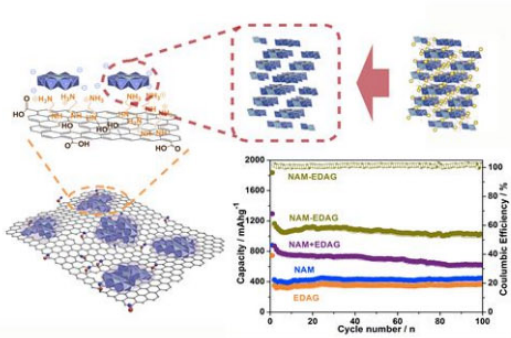


图4: 高载量的团簇型框架与氨基修饰石墨的杂化以实现大容量分子尺度转换负极

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/101751.html>