

2015-04-28

Electrochemical Conversion Reactions and Their Applications for Rechargeable Batteries

Ting LI

Han-xi YANG

Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China; hxyang@whu.edu.cn

Recommended Citation

Ting LI, Han-xi YANG. Electrochemical Conversion Reactions and Their Applications for Rechargeable Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(2): 115-122.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141047

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss2/2>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141047

Artical ID:1006-3471(2015)02-0115-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 115-122

Http://electrochem.xmu.edu.cn

电化学转换反应及其在二次电池中的应用

李 婷¹, 杨汉西^{2*}

(1. 中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 电化学转换反应作为一种新的电极反应机制, 近年来受到相当多的关注. 转换反应不仅能够利用金属化合物的多价态氧化还原, 大幅度提高电化学容量利用率, 而且对于主体晶格的结构、嵌脱阳离子的尺寸并无特殊要求, 可以应用于众多不同种类的金属化合物, 针对不同的金属离子设计高容量正负极活性材料. 因此, 基于转换反应构建高容量电极材料正成为二次电池发展的一个新方向. 本文简要分析了电化学转换反应的基本原理和实现条件, 并结合作者课题组近年来的研究工作探讨了这类反应在锂离子及钠离子电池中的潜在应用.

关键词: 电化学转换反应; 锂离子电池; 钠离子电池

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

提高电池体系的能量密度不仅是日益增长的应用需求, 也是电化学研究的主要方向之一. 经过近一个半世纪的技术发展, 二次电池的储能密度从传统铅酸电池的 $\sim 30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 提升到目前锂离子电池的 $180 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 虽然成就斐然, 但离应用要求仍相差甚远. 例如, 电动汽车若要达到传统内燃机车的续航里程, 动力电池的能量密度至少应达到 $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上. 因此, 实现二次电池能量密度的大幅提升成为电化学领域面临的巨大技术挑战.

传统的二次电池体系(如铅酸、镍镉电池)采用原子量较大的重金属元素, 且只部分利用了其氧化还原价态, 致使理论能量密度不高. 目前发展的锂离子电池基于嵌入反应机理, 只允许锂离子在单位式量活性材料中的嵌入量不大于 1 个摩尔浓度, 由此使电池能量密度限制在单电子反应容量. 为克服上述限制, 近十多年来人们积极探索电化学储能新机制与新材料体系, 其中合金化负极反应、轻元素多电子反应、电化学转换反应等均展示出高容量储能的应用可行性.

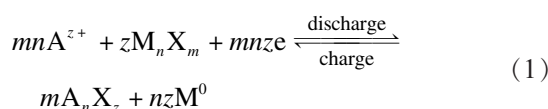
作为传统氧化还原电极反应的拓展, 电化学转换反应突破了对于电极反应过程中活性材料物相与结构变化的限制, 只要求反应体系的多相转化能够可逆地进行, 最大限度地利用活性组分的多价态以实现反应容量的成倍提升. 由于转换反

应允许多物种、多相共存, 为发展新的电极反应体系提供了丰富的材料选择.

本文简要分析了电化学转换反应的基本原理和实现条件, 并结合本课题组近年来的研究工作, 介绍了利用这类反应构建高容量电极体系的示例.

1 电化学转换反应与实现条件

实际上, 已知的电池正负极反应大都涉及到两相的结构变化. 而作为一种专门的描述术语, 电化学转换反应 (Electrochemical Conversion Reaction) 一词特指多相参与的氧化还原电极反应, 即在电极过程中涉及到多组分的可逆结构转化^[1]. 通常, 转换反应可以表述为:



上式中, M 主要为可变价过渡金属离子 (如 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Co^{3+} 等); X 为 F^- 、 Cl^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 N^{3-} 和 P^{3-} 等阴离子; A 则可以是 Li^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 等碱(土)金属离子. 上式表明, 在碱(土)金属离子的参与下, 过渡金属化合物可以发生多价态的可逆结构转换, 释放出通常难于实现的多步骤氧化还原容量^[2]. 更重要的是, 这类反应对阳离子的尺寸并无特殊要求, 因而转换反应并不局限于锂离子电池材料, 同样也适用于其他离子的电极反应^[3]. 以

收稿日期: 2014-11-17, 修订日期: 2015-01-27 * 通讯作者, Tel: (86-27)68754526, E-mail: hxyang@whu.edu.cn

国家自然科学基金青年项目 (No. 21403305) 资助

Li^+ 反应为例, 图 1 描绘了利用转换反应实现高容量储锂的反应机制^[4]. 在放电过程中, 高价过渡金属化合物与锂离子反应生成不同结构的锂盐和金属单质, 表观上为储锂过程; 反之在充电过程中, 锂离子从纳米尺度紧密接触的“锂盐/金属单质”两相界面脱出重新生成过渡金属化合物. 显然, 相比于嵌入型电极反应, 这类转换反应在电化学储锂方面具有以下优势: 首先, 转换反应不要求主体晶相结构保持不变, 允许许多步骤的结构可逆变化, 因而可以利用过渡金属元素的多种氧化态实现高容量储锂. 其次, 转换反应对于主体晶格没有严格的结构限制, 可用作转换电极的金属化合物种类繁多, 为发展高容量的电极体系提供了丰富的选择. 此外, 原则上转换反应对于阳离子的种类与尺寸没有明确限制, 许多难于实现可逆嵌入反应的阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等)均可用作转换电极反应. 正是由于这些显著的优点, 电化学转换反应近年来引起相当高的研究兴趣, 许多类型的化合物尝试用于构建高容量电极材料.

表 1 列出若干金属氟化物、氯化物、氧化物、硫化物和氮化物与 Li^+ 发生转换反应的热力学数据(吉布斯反应自由能 $\Delta_r G_m^0$ 、电极电动势 E^0 和理论比容量 C_0). 从中可以看出, 能够发生转换反应的化合物选择范围十分广泛, 涵盖了几乎常见的可变价态金属氟化物、氧化物、硫化物. 同时, 转换反应的电势分布区域也很宽, 从 $\sim 0.1 \text{ V}$ 到 $\sim 4.0 \text{ V}$, 既可以用作储锂负极也可以用于储锂正极. 正是由于在转换反应中实现了多价态的氧化还原反应, 所列举的金属化合物均表现出超常的储锂容量($\geq \sim 600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 远大于传统固体活性材料.

虽然转换反应原理上可行, 实现起来并非易事. 由于涉及到多种固相结构的重组与转变, 转换

反应过程需要克服较高的反应能垒, 在宏观尺度的材料和界面上很难实现较高的电化学利用率和动力学速度. 因此, 只有当反应活性组分的尺寸降低到纳米甚至更小, 在纳米甚至原子尺度上形成的活性反应界面, 方可实现高效的电化学转换反应. 近来研究表明, 构建稳定、纳米尺度的多相反应界面, 不仅可以实现多种类型的固相转化反应, 甚至获得具有快速动力学的反应体系. 下面内容主要介绍几类典型的储锂和储钠转换电极材料.

2 基于转换反应的储锂负极

自锂离子电池商品化伊始, 人们就开始了替代石墨的新一代高容量负极体系研究. 早在世纪之初, Poizot 等率先报道了低价态过渡金属氧化物的可逆储锂反应, 发现了 CoO 、 NiO 和 FeO 等氧化物通过电化学转换反应可以实现低电势、高容量的储锂性能, 从此开辟了转换电极反应的研究^[5]. 这类金属氧化物大多表现出较低的储锂电势($\sim 1.0 \text{ V}$), 很高的初始储锂容量($\geq 600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 且具有一定的循环性能, 原则上可以作为高容量负极的选择对象. 然而, 这类负极转换反应表现出严重的电压滞后现象, 充电与放电电压平台相差 1 V 左右, 由此产生较大的电压损失. 此外, 这类电极材料的循环衰减速度较快, 50 周循环后容量损失均在 15% 以上. 产生这些问题的直观原因是初始反应所形成的 $\text{MO}/\text{Li}_2\text{O}$ 两相结构与界面造成后续反应的动力学阻塞, 以及循环过程的微结构变化. 为解决这些问题, 后续研究者设计了多种多样的微纳结构, 使反应与产物多组分限制在规定的纳米环境, 以抑制多相共存时偏析团聚, 建立稳定有利的电化学转换微区环境. 作为一个示例, 作者设计制备了纳米核壳结构的石墨烯/ SnO_2 / SiC 纳米粒子, 其中活性 SnO_2 纳米颗粒及其转换产物

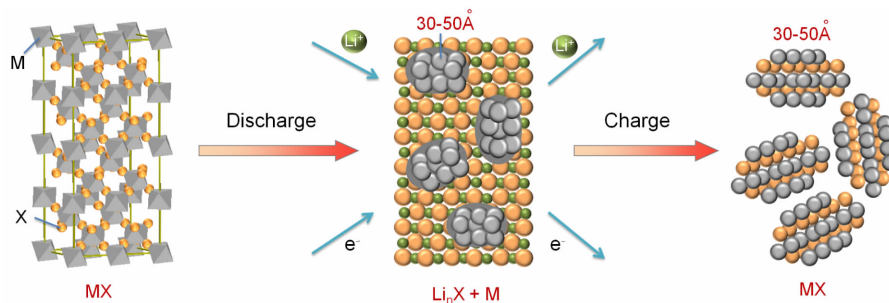


图 1 基于转换反应的储锂机制示意图

Fig. 1 Schematic representation of the Li storage mechanism based on conversion reactions

表 1 若干金属化合物的反应自由能($\Delta_r G_m^0$)、电极反应电动势(E^0)与理论比容量(C_0)Tab. 1 Gibbs free energies ($\Delta_r G_m^0$), electrode potentials (E^0) and theoretical capacities (C_0) of selected binary metal compounds

$M_n X_m$	$\Delta_r G_m^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	E^0 / V	$C_0 / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_n X_m$	$\Delta_r G_m^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	E^0 / V	$C_0 / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$
CoF ₃	-1047	3.617	694	Fe ₂ O ₃	-472	1.631	1007
FeF ₃	-794	2.742	712	V ₂ O ₅	-695	1.441	1474
MnF ₃	-766	2.647	719	Cr ₂ O ₃	-313	1.081	1058
CrF ₃	-660	2.280	738	MnO	-198	1.028	756
VF ₃	-539	1.863	745	CuO	-434	2.236	674
TiF ₃	-404	1.396	767	NiO	-377	1.811	718
CuF ₂	-686	3.553	528	CoO	-348	1.798	715
NiF ₂	-572	2.964	554	CoS ₂	-732	1.898	871
CoF ₂	-551	2.854	553	NiS ₂	-753	1.952	873
FeF ₂	-514	2.664	571	FeS ₂	-718	1.861	893
AgF	-401	4.156	211	MnS ₂	-653	1.692	900
FeCl ₃	-819	2.830	496	Cr ₂ S ₃	-575	1.985	803
CuCl ₂	-593	3.074	399	CuS	-386	1.998	561
NiCl ₂	-510	2.642	414	NiS	-360	1.863	591
CoCl ₂	-499	2.586	413	CrN	-35.6	0.123	1218
MnCl ₂	-328	1.701	426	Cr ₂ N	-13.2	0.091	681
ZnCl ₂	-399	2.069	393	CO ₃ N	-31.5	0.327	421
AgCl	-275	2.846	187	Mn ₃ N ₂	-20.4	0.177	531

Sn/Li₂O 被铆钉在 SiC 纳米核与石墨烯外层之间, 以此抑制循环过程中活性材料的偏析、团聚, 及其产生的结构坍塌和材料形变^[6]. 图 2A 给出这种核壳结构 SnO₂ 纳米粒子的充放电性能. 可以看出, 在 1.5 V 以下 0.1C 倍率循环时, 材料的可逆容量高达 810 mAh·g⁻¹, 循环 150 周后容量保持率仍达 83%. 即使以 2 A·g⁻¹ 的高倍率充放电, 可逆容量仍可达 425 mAh·g⁻¹. 若将充电区间拓展到 3 V 区间, 这种材料中 SnO₂ 的可逆容量可达 1451 mAh·g⁻¹, 相当于利用了 SnO₂ 最大理论储锂容量 (SnO₂ → Sn → Li_{4.4}Sn) 的 97%^[6]. 这一结果说明, 只要创造合适稳定的反应微环境, 氧化物转换反应同样可以快速高效地进行, 并实现良好的循环稳定性.

除了氧化物外, 转换负极材料的研究还广泛拓展到众多类型的金属氮化物和磷化物. 许多晶态 (如 VN、CoN、Co₃N、Fe₃N、Mn₄N 等) 和非晶态 (如 Ni₃N) 的过渡金属氮化物曾被尝试用于转换负极^[1], 在放电 (储锂) 过程中完全转化为 Li₃N 和金属单质, 后者在充电 (脱锂) 过程又可逆转化为金属氮化

物. 这类化合物的特点是充放电平台较低 (≤ 1.0 V), 电压滞后较小, 原则上更接近应用要求. 然而, 由于大多数金属氮化物的分解电压普遍较低, 电化学稳定性差, 相关的研究并未受到重视. 相比而言, 金属磷化物作为转换负极材料受到相当多的关注, 其中许多化合物 (如 FeP、MnP、Cu₃P、Zn₃P₂ 等) 曾作为储锂负极予以研究. 在这类化合物中, 金属离子大多为 +2 或 +3 价, 通过转换反应还原为单质金属, 通常给出非常高的可逆容量 (≥ 600 mAh·g⁻¹). 研究表明, 金属磷化物的多电子反应并非一蹴而就, 而是首先发生锂的嵌入反应形成 Li_xMP_y, 然后发生结构转换反应生成 Li₃P 和金属单质^[7-8]. 以 FeP 电极为例, 循环伏安特征表现为两对可逆的氧化还原峰, 充放电曲线均呈现两个相近的电压平台, 表明储锂过程是分两步进行: 首先生成 LiFeP 中间产物, 随后发生转换反应生成单质铁和 Li₃P^[9]. 这类材料虽然具有较低的电极电势和较高的可逆容量, 但大都伴随着较大的初始不可逆容量, 难于满足电池的实用化要求. 作者发现, 当

单质磷与导电碳形成纳米级复合材料时,即可实现可逆的 3 电子储锂反应.如图 2B 所示,磷/碳纳米复合物的可逆储锂容量高达 $2355 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,相当于每个磷原子吸收 3 个锂离子生成 $\text{Li}_3\text{P}^{[10]}$,得益于可逆的多相转化反应,这一容量创造了目前已知的最高转换负极储锂容量.从图中也可以看出,这种转换负极表现出非常高的倍率性能,以 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高倍率放电,输出容量可达 $1457 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,进一步证明转换反应同样可以快速进行.

以上示例表明,只要创建合适的纳米尺度电化学环境与稳定界面,转换反应不仅可以实现高容量,而且也可以获得高倍率和良好的循环稳定性.从应用角度看,一些储锂金属(如 Sn、Si、Sb 等)的磷化物、硼化物、氮化物具有双相储锂能力和较低的电极电势,非常适合作为高容量储锂负极.如何根据不同化合物的性质,构建多相共存的纳米微区是发展转换负极需要解决的技术问题.

3 储锂转换正极体系

在已知的转换反应电极材料中,金属氟化物由于氟离子较强的电负性而具有较高的电极电势^[11],其中金属离子多以高价态存在,因此成为多电子反应转换正极材料的理想选择.早在 2003 年, Maier 等报道了在 Li^+ 的参与下 TiF_3 和 VF_3 的可逆结构转换反应,发现金属氟化物 MF_n 的反应产物 LiF 与金属单质呈现出纳米甚至原子尺度的高度均匀分散,使得原本电化学惰性的 LiF 表现出很高的反应活性^[12].几乎同时, Badway 等报道了关于 FeF_3 的电化学转换反应性质,所制备的 FeF_3/C 纳米复合材料在 70°C 下以小电流充放电,可逆容量约为 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,接近 FeF_3 的 3 电子反应理论容量 ($712 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 85%^[13].图 3 给出了这类材料

的充放电性能.由于这类氟化物/碳复合材料大多采用机械球磨法制备,很难实现纳米尺度的颗粒分散,因此转换反应的动力学速度较差,在室温或较大电流下容量利用率较低.

为改善转换正极的动力学性能,作者采用溶液沉淀法、反胶束法和溶剂热法分别合成出 3 种不同尺寸的纳米晶 FeF_3 (晶粒尺寸约为 $5 \sim 15 \text{ nm}$),并采用石墨为导电剂进行机械包覆,制得 FeF_3/C 纳米复合材料,并考察了活性材料尺寸对于转换反应速率的影响^[14].结果表明,当粒度为几个纳米时,这种复合材料表现出良好的高倍率充放电能力,在室温 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,电极的可逆充放电容量高达 $\sim 500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,成功实现了 3 个电子的可逆转换.随后, Maier 等^[15]采用离子液体软模板在低温下合成出了 $\sim 10 \text{ nm}$ 的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 正极材料,在室温下以 14 和 $71 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流充放电,可逆容量分别为 160 和 $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (电压范围 $4.5 \sim 1.6 \text{ V}$). Kang 等^[16]则采用异相成核技术在碳纳米管上沉积出 FeF_3 纳米颗粒,在室温下以 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度在 $4.5 \sim 2 \text{ V}$ 的电压区间充放电,可逆容量达到 $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,可逆容量仍达到 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.这些结果说明,降低 FeF_3 颗粒尺寸可以显著提高转换反应动力学性能,只要活性粒子的尺寸控制在 10 个纳米以内,正极转换反应就可以高效快速地进行.

与氟化物类似,金属氯化物中 $\text{M}-\text{Cl}$ 键具有离子键特征,通过转换反应可以实现高电压输出.由于绝大多数的金属氯化物及其放电产物易溶于有机电解液,过去很少有人将其作为固体正极材料予以关注.2011 年, Liu 等首次报道了 CoCl_2 在锂

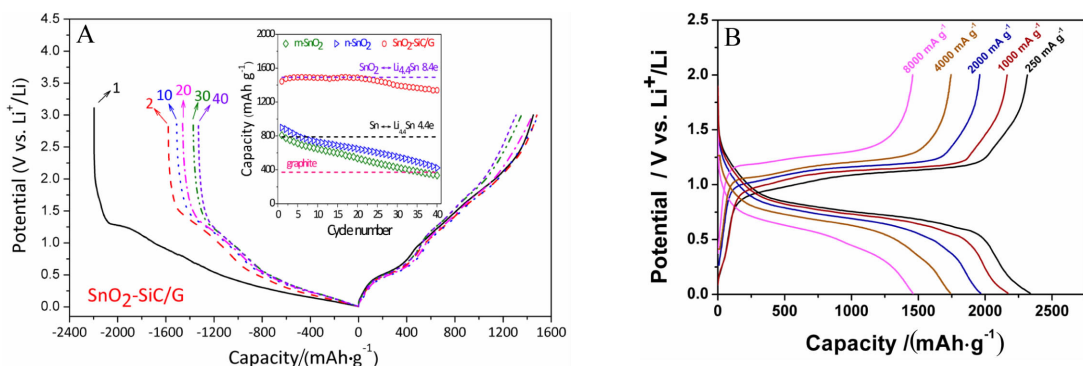


图 2 SnO_2 (A, 插图为几种 SnO_2 电极材料的循环性能) 与单质磷 (B) 作为转换负极的可逆储锂性能^[6,10]

Fig. 2 Reversible Li-storage performance of SnO_2 (A) and elemental phosphorus (B) through electrochemical conversion reaction (the inset in (A) displays cycling performance of the SnO_2 electrodes)^[6,10]

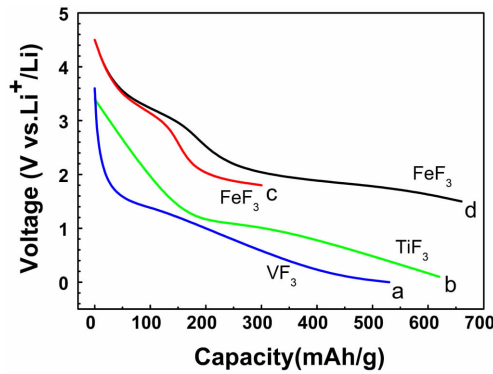


图 3 金属氟化物的放电曲线: a. VF_3 ^[12]; b. TiF_3 ^[12]; c. FeF_3 at 22 °C^[13]; d. FeF_3 at 70 °C^[13]

Fig. 3 Discharge curves of metal fluorides: a. VF_3 ^[12]; b. TiF_3 ^[12]; c. FeF_3 at 22 °C^[13]; d. FeF_3 at 70 °C^[13]

盐电解液中的电化学转换行为^[17],在 3.0 ~ 0 V 的电压范围内,虽然电极的可逆容量达到 $430 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但电压平台却只有在 1.4 V 左右.作者选取了不溶性的氯化银和可溶性氯化铜为模型化合物,探索了这两类氯化物的电化学转换反应行为^[18].图 4 给出了 AgCl 和 CuCl_2 纳米晶的充放电曲线.如图 4A 所示,不溶性 AgCl 在 3.0 ~ 1.5 V 的电压区间释放出 $\sim 187 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,相当于全部实现了一个电子的转换容量.对于易溶性氯化物 CuCl_2 ,作者将其固定在介孔碳的微孔结构,以抑制反应物和产物的溶解流失.从图 4B 可以看出,碳载 CuCl_2 复合电极可以释放出 $> 600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始可逆容量,相当于实现了全部两个电子的转换反应,循环 20 周后,这一转换正极的可逆容量仍保持在 $466 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出一定的可循环性.

相比于 M—F 键和 M—Cl 键,过渡金属与硫负离子形成的 M—S 键结合力较弱,因此金属硫化

物更容易实现电化学转换反应.文献中报道了一些高价的金属硫化物(如 CoS_2 、 CuS 等)的转换反应性质,以及用作锂离子电池的正极材料的充放电行为^[19].这类化合物大多能够通过多步结构转化释放出两电子的可逆容量($\sim 600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),但由于反应电势较低(1 ~ 2 V),且放电产物硫化物易于溶解流失,这类转换正极的应用潜力十分有限.因此,近年来的研究工作大都集中于单质硫的转化反应,以期构建高能量密度的锂硫电池.

大部分金属氧化物发生转换反应的电极电势较低,大多作为负极材料来研究.但也有些高价态金属氧化物具有较高的工作电势,可能用作高容量转换正极.然而,目前为止有关金属氧化物转换正极的报道十分罕见.为拓展储锂正极的选择范围,作者研究了 $\text{CuO}/\text{Li}_2\text{O}$ 纳米复合物的转换反应,证实了这类体系作为富锂正极的可行性^[20].图 5 为 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ 复合电极的充放电曲线.在 1.0 ~ 4.4 V 的电压区间,这种复合材料的可逆容量达到 $560 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;在 2.0 ~ 4.4 V 的高电压区间,复合电极的可逆放电容量高达 $\sim 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.机理研究表明, $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ 复合物在初始放电过程中, CuO 转化为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$.在随后的充电过程中, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 在 Li_2O 的参与下转化为 Li_2CuO_2 中间产物,进一步发生氧化脱锂生成贫锂态 LiCuO_2 .放电过程则正好与此相反, LiCuO_2 经过多步结构变化,最后回到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$.虽然这种反应过程涉及到多步骤相转化过程,但每一步结构转化都是可逆的,且表现出较好的速率性能.与氧化物嵌入反应相比,这类转换反应并不要求主体晶格具有特殊的隧道结构,只是需要在纳米尺度上构建多相共存反应界面以利于晶体结构的重建.正是这一优点,转换反应为发展高容量正极材料提供了可行的途径和丰富的选择.

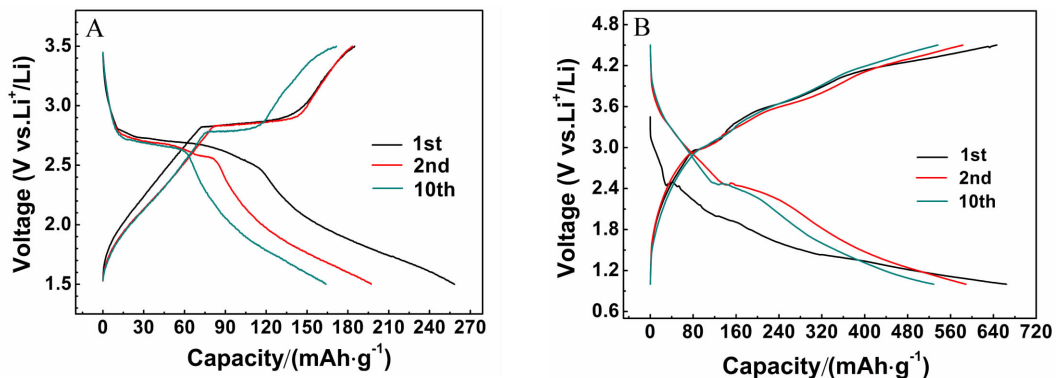


图 4 AgCl/C 复合电极(A)与 $\text{CuCl}_2/\text{CMK-3}$ 复合电极(B)的充放电曲线,电流密度分别为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18]

Fig. 4 Charge/discharge profiles of AgCl/C electrode at $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (A) and $\text{CuCl}_2/\text{CMK-3}$ electrode at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (B)^[18]

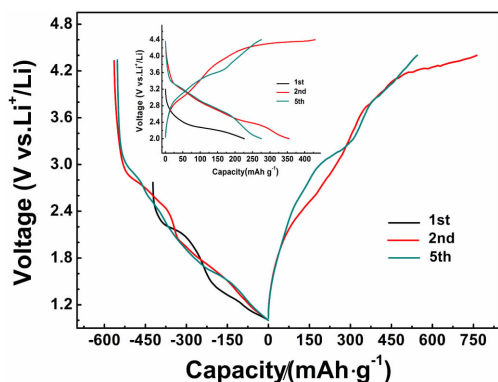


图 5 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ 复合电极的充放电曲线(插图复合电极在 4.4~2.0 V 的充放电曲线), 电流密度: $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压范围 4.4~1.0 V^[20]

Fig. 5 Discharge/charge profiles of the $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanocomposite electrodes at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ with the voltage region of 4.4~1.0 V (the inset displays the discharge /charge curves at the high-voltage region of 4.4~2.0 V)^[20]

4 基于转换反应的可逆储钠体系

从资源与成本等方面考虑, 钠离子电池是最具应用优势的新一代储能电池. 然而, 尽管与锂离子电池的研究几乎同步, 钠离子电池的发展却步履蹒跚. 主要原因在于, 适合于钠离子可逆嵌脱且具有良好电化学性能的正负极材料十分罕见. 由于电化学转换反应对参与阳离子的尺寸并无特殊要求, 因此可利用转换反应构建高容量可逆储钠正负极材料.

金属氟化物是目前唯一报道过的钠离子转换正极体系. Okada 等早在 2009 年就直接采用 FeF_3 作为贫钠态正极活性材料, 发现随着钠离子的参入, FeF_3 逐步还原为 Fe 单质和 NaF , 可以释放出 $\sim 700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量. 与此同时, 该课题组也揭示了 VF_3 、 MnF_3 、 CoF_3 等氟化物的可逆储钠性质^[21]. 这类复杂的多相转化反应在室温即可实现, 说明钠离子参与的氟化物转换反应具有相对较好的动力学性能. 随后, Maier 等制备了具有开放骨架结构的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ^[22] 和 $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[23], 在室温下分别获得了 130 与 $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 显示出较高的容量和较好的动力学性能.

考虑到这类贫钠氧化态正极的应用局限性, 作者采用廉价的 NaF/Fe 或 NaF/Cu 复合物为富钠态正极材料, 通过初始充电过程(脱钠)形成 FeF_3 或 CuF_2 , 进而实现了钠离子的可逆储存释放^[24]. 这一复合材料的首周期充电比容量为 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,

放电容量达 $172 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 初始效率电流达 87%; 10 周循环其可逆容量仍保持 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 表现出良好的容量保持率. 更为重要的是, 这类转换反应为解决钠离子电池正极的发展提供了可行途径.

储钠负极研究的体系相对比较丰富, 包括金属氧化物^[25-29]、硫化物^[30-32]和磷化物^[33-34]. Hariharan 等^[25]首次报道了 Fe_3O_4 发生转换反应的储钠性能. 在 1.2 C 的电流密度下, 这一转换电极的可逆容量高达 $950 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 接近 Fe_3O_4 发生 8 个电子转移的理论容量. 此外, Co_3O_4 ^[26]、 V_2O_5 ^[27]、 CuO ^[28]、 Fe_2O_3 ^[29] 等一系列氧化物均表现出可逆的转换反应性质, 释放出相当可观的储钠容量. 作者课题组首次报道了金属硫化物和磷化物的储钠转换反应性质^[32-33]. 例如, SnS 在充放电过程中首先发生可逆结构转换, 生成 Na_2S 和单质 Sn, 随后发生 Sn 与 Na^+ 的可逆合金化反应^[32]. 类似地, Sn_4P_3 在钠离子参与下首先放电生成 Na_3P 和单质 Sn, 新生态 Sn 随之与 Na^+ 进行合金化反应生成 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ ^[33]. 图 6 给出了这两种转换负极的可逆储钠行为. 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, SnS 的首周可逆储钠容量达到 $\sim 500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 0.8 V~1.1 V 的电压平台所贡献的可逆容量达到 $\sim 320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与 SnS 发生 2 个电子的可逆结构转换的理论容量接近. 在同样电流密度下, Sn_4P_3 的可逆储钠性能高达 $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即使以 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高倍率充放电, 可逆容量也达到 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 这种优异的充放电性能不仅证明了转换反应能够实现高容量、高速率储钠, 也为钠离子电池实用化发展奠定了基础.

5 结 语

经过近十年来的积极探索, 人们发现了许多种类的金属化合物均可通过电化学转换反应实现多价态氧化还原, 释放出潜在的高容量. 与传统的嵌入反应或合金化反应相比, 转换反应对于主体晶格的结构、嵌脱阳离子的尺寸并无特殊要求, 因此可以应用于众多不同种类的材料, 针对不同的金属离子(如 Li、Na、Mg、Zn 等)设计高容量正负极活性材料.

实现高效的电化学转化反应, 要求反应物各相在纳米尺度上形成紧密接触的反应界面, 以克服结构转化带来的动力学障碍. 此外, 为保证电极循环的稳定性, 需要设计适合的纳米结构以解决纳米组分的偏析, 缓冲结构变化产生的形变, 维持电化学反应微环境的稳定性. 因此, 如何建立有利于转换反应的材料和电极结构, 是一项需要深入研究的课题.

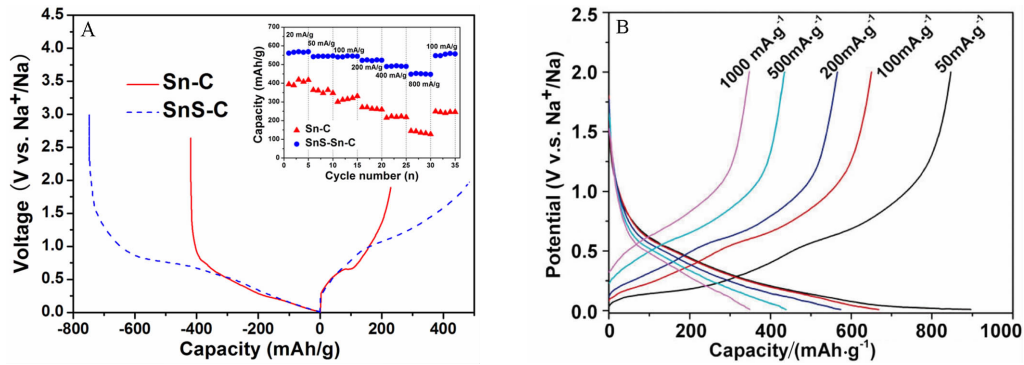


图 6 Sn/SnS(A, 插图 为 Sn/SnS 在不同电流密度下的循环性能)和 Sn_4P_3 (B) 电极在钠盐电解液中的充放电曲线^[32-33]

Fig. 6 Charge/discharge performances of Sn/SnS (A) and Sn_4P_3 (B) electrodes in Na^+ electrolyte. The inset in A displays cycling performance of the Sn/SnS electrodes at various current rates^[32-33]

总体而言,电化学转换反应的研究尚处于起步阶段,研究的体系大多集中于储锂材料,用于其他种类阳离子的可逆存储电体系仍是凤毛麟角。积极探索不同金属离子的转换反应和材料体系,无疑是发展高能量二次电池的一项重要基础性工作。

参考文献 (References):

- [1] Cabana J, Monconduit L, Larcher D, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): E170-E192.
- [2] Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(2): 174-189.
- [3] Kim S W, Seo D H, Ma X H, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 710-721.
- [4] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [5] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407(6803): 496-499.
- [6] Chen Z X, Zhou M, Cao Y L, et al. *In situ* generation of few-layer graphene coatings on SnO_2 -SiC core-shell nanoparticles for high-performance lithium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 95-102.
- [7] Souza D C S, Pralong V, Jacobson A J, et al. A reversible solid-state crystalline transformation in a metal phosphide induced by redox chemistry[J]. *Science*, 2002, 296(5575): 2012-2015.
- [8] Gillot F, Monconduit L, Doublet M L. Electrochemical behaviors of binary and ternary manganese phosphides [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(23): 5817-5823.
- [9] Boyanov S, Bernardi J, Gillot F, et al. FeP: Another attractive anode for the Li-ion battery enlisting a reversible two-step insertion/conversion process[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(15): 3531-3538.
- [10] Qian J F, Qiao D, Ai X P, et al. Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 8931-8933.
- [11] Li H, Balaya P, Maier J. Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(11): A1878-A1885.
- [12] Li H, Richter G, Maier J. Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(9): 736-739.
- [13] Badway F, Cosandey F, Pereira N, et al. Carbon metal fluoride nanocomposites high-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(10): A1318-A1327.
- [14] Li T, Li L, Cao Y L, et al. Reversible three-electron redox behaviors of FeF_3 nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7), 3190-3195.
- [15] Li C, Gu L, Tsukimoto S, et al. Low-temperature ionic-liquid-based synthesis of nanostructured iron-based fluoride cathodes for lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(33): 3650-3654.
- [16] Kim S W, Seo D H, Gwon H, et al. Fabrication of FeF_3 nanoflowers on CNT branches and their application to high power lithium rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(46): 5260-5264.
- [17] Liu J L, Cui W J, Wang C X, et al. Electrochemical reaction of lithium with CoCl_2 in nonaqueous electrolyte [J].

- Electrochemistry Communications, 2011, 13(3): 269-271.
- [18] Li T, Chen Z X, Ai X P, et al. Transition-metal chlorides as conversion cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 68: 202-205.
- [19] Débart A, Dupont L, Patrice R, et al. Reactivity of transition metal (Co, Ni, Cu) sulphides versus lithium: The intriguing case of the copper sulphide [J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8(6): 640-651.
- [20] Li T, Ai X P, Yang H Y. Reversible electrochemical conversion reaction of $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanocomposites and their application as high-capacity cathode materials for Li-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 6167-6174.
- [21] Nishijima M, Gocheva I D, Okada S, et al. Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 558-562.
- [22] Li C, Yin C, Mu X, et al. Top-down synthesis of open framework fluoride for lithium and sodium batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(6): 962-969.
- [23] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(31): 11425-11428.
- [24] Li T(李婷), Chen Z X(陈重学), Cao Y L(曹余良), et al. NaF-M (M=Fe, Cu) nanocomposites as conversion cathode materials for sodium ion batteries [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2012, 18(4): 291-294.
- [25] Hariharan S, Saravanan K, Ramar V, et al. A rationally designed dual role anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries: Case study of eco-friendly Fe_3O_4 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (8): 2945-2953.
- [26] Wen J W, Zhang D W, Zang Y, et al. Li and Na storage behavior of bowl-like hollow Co_3O_4 microspheres as an anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132: 193-199.
- [27] Raju V, Rains J, Gates C, et al. Superior cathode of sodium-ion batteries: Orthorhombic V_2O_5 nanoparticles generated in nanoporous carbon by ambient hydrolysis deposition [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(7): 4119-4124.
- [28] Wang L, Zhang K, Hu Z, et al. Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2014, 7(2): 199-208.
- [29] Valvo M, Lindgren F, Lafont U, et al. Towards more sustainable negative electrodes in Na-ion batteries via nanostructured iron oxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 967-978.
- [30] Yu D Y W, Prikhodchenko P V, Mason C W, et al. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2922.
- [31] Qu B, Ma C, Ji G, et al. Layered SnS_2 -reduced graphene oxide composite a high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3854-3859.
- [32] Wu L, Lu H, Xiao L, et al. A tin(II) sulfide-carbon anode material based on combined conversion and alloying reactions for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16424-16428.
- [33] Qian J, Xiong Y, Cao Y, et al. Synergistic Na-storage reactions in Sn_3P_3 as a high-capacity, cyclestable anode of Na-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 1865-1869.
- [34] Fullenwarth J, Darwiche A, Soares A, et al. NiP_3 : A promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(7): 2050-2059.

Electrochemical Conversion Reactions and Their Applications for Rechargeable Batteries

LI Ting¹, YANG Han-xi^{2*}

(1. *College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China*; 2. *Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

Abstract: Electrochemical conversion reactions have received considerable interest as a new redox mechanism for constructing high capacity electrodes of rechargeable batteries. Without strict restrictions on the crystalline structure of the host lattice and the size of the associated ions, conversion reactions can take place in a variety of different metal compounds with different metal cations and deliver much higher reversible capacities through full utilization of all the oxidation states of the transition-metal compounds, opening up a new avenue for developing high capacity materials of rechargeable batteries. This paper briefly reviews the state of the art and challenges of conversion electrodes and also discusses the possible strategies for realizing high efficient electrochemical conversions and for establishing advanced Li-ion and Na-ion batteries.

Key words: electrochemical conversion reactions; lithium ion batteries; sodium ion batteries