

2012-08-28

## NaF-M (M = Fe, Cu) Nanocomposites as Conversion Cathode Materials for Sodium Ion Batteries

Ting LI

Zhong-Xue CHEN

Yu-Liang CAO

Han-Xi YANG

---

### Recommended Citation

Ting LI, Zhong-Xue CHEN, Yu-Liang CAO, Han-Xi YANG. NaF-M (M = Fe, Cu) Nanocomposites as Conversion Cathode Materials for Sodium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(4): Article 1.

DOI: 10.61558/2993-074X.2918

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss4/1>

This Article 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.

# NaF-M (M=Fe, Cu) 钠离子电池转换正极材料的研究

李 婷, 陈重学, 曹余良, 杨汉西\*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

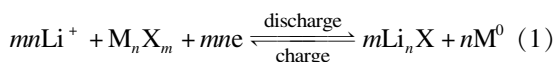
**摘要:** 以纳米 TiN 为研磨剂, 采用机械球磨技术制备了 NaF-M (M = Fe, Cu) 纳米复合物, 探索了这类复合物作为钠离子电池转换正极材料的可能性. 电化学测试表明, NaF-Fe 和 NaF-Cu 纳米复合物电极在钠离子电解液中能实现与 Na<sup>+</sup> 的逆向转换反应, 其可逆放电容量达 150 mAh·g<sup>-1</sup> 以上, 并具有较好的循环寿命. 只要创造了适合相转变反应进行的微区结构, 钠离子的转换反应也可以通过可逆的电化学转换反应实现, 并从起始的富钠放电态直接充电至贫钠的荷电态. 本工作为开发高容量钠离子电池正极材料提供了新途径.

**关键词:** 电化学转换反应; 钠离子电池; 正极材料

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

电化学转换机理可实现多电子氧化还原反应, 是目前发展高比容量电极材料的一个新方向<sup>[1-6]</sup>. 至今, 转换反应研究主要集中于锂离子嵌入材料, 即 Li<sup>+</sup> 离子参与可逆转化的氧化还原反应. 其反应式如下:



式中, M 为可变价过渡金属离子 (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 等), X 为卤素或硫、氧阴离子. 放电时 Li<sup>+</sup> 参与反应, 金属卤化物被还原成金属单质, 阴离子与锂离子合生成相应的锂盐; 充电时锂合物分解, 金属单质又重新被氧化为金属化合物. 这类反应能够实现高价态金属化合物到最低价态 (零价) 之间的多电子固相氧化还原, 与通常的单电子嵌入反应相比, 其理论储能比容量可成倍提高.

原则上, 电化学转换反应并不局限于 Li<sup>+</sup> 的化合物, 同样适合于 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 等碱金属化合物. 若能够实现过渡金属化合物与 Na<sup>+</sup> 离子的可逆转换反应, 理论上就可为钠离子电池构建丰富的材料体系. 根据这一思路, 本文尝试用廉价的 NaF-Fe (或 Cu) 复合物作为正极转换材料, 在电化学充放电过程中实现钠离子的可逆储存释放, 报道了纳米 NaF-Fe、NaF-Cu 复合材料的合成与转换反应机理及其作为钠离子电池正极的电化学性质.

## 1 实验

### 1.1 纳米 NaF-M 复合材料的制备

以 NaF-Fe 复合物材料为例, 采用两步球磨法制备 NaF-M (M=Fe, Cu)/TiN/C 纳米复合物材料. 将一定化学计量比的还原铁粉、NaF 粉末和纳米 TiN (~20 nm, 合肥开尔纳米材料有限公司) 置于充满氩气的密封球磨罐 (QM-3A 高速摆振球磨机) 球磨 10 h, 得 TiN/NaF-Fe 纳米复合物. 而后, 将其与石墨粉末在充满氩气的密封球磨罐 (ND-7 行星球磨机) 混合、球磨 (240 r·min<sup>-1</sup>, 10 h), 即得 TiN/NaF-Fe/C 复合物. 复合物中 Fe、NaF、TiN 和石墨的质量分数分别为 15.4%、34.6%、30% 和 20%, 其中 Fe 与 Na 的摩尔比为 1:3.

依上述方法制备 TiN/NaF-Cu/C 纳米复合物, 其中 Cu、NaF、TiN 和石墨的质量分数分别为 21.6%、28.4%、30% 和 20%, Cu 与 NaF 的摩尔比为 1:2.

### 1.2 结构与电化学性能表征

采用粉末 X 射线衍射仪 (XRD, 岛津 XRD-6000) 表征复合物的结构和物相组分, 衍射线 Cu K<sub>α</sub>, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 4°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 10° ~ 80°. 采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 200 型) 观察复合物的微观形貌特征, 加速电压 30 kV. 将复合材料、乙炔黑和

聚四氟乙烯按 8:1:1 (by mass) 混合,滴加异丙醇搅拌成粘稠物,然后碾压成膜片(厚度 ~ 0.1 mm),真空干燥,压于铝网集流体上即成正极( $\phi = 1$  cm),与金属钠片负极、聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)隔膜、饱和 NaPF<sub>6</sub> 碳酸乙烯酯(EC) + 碳酸二甲酯(DMC) (1:1, by volume) 电解液,在充满 Ar (Ar > 99.99%, H<sub>2</sub>O < 5 × 10<sup>-6</sup>, O<sub>2</sub> < 5 × 10<sup>-6</sup>) 的干燥手套箱中组装成 2032 型扣式电池. 扣式电池采用 LAND 电池测试系统恒电流测试电池充放电曲线,电压区间为 1.0 ~ 4.5 V 或 1.0 ~ 4.3 V,电流密度 20 mA·g<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合物的结构分析

作为钠源化合物的 NaF 晶体不仅导电性极差,且离子键结合力很强. 要实现 NaF 与金属单质 Fe(或 Cu)的可逆相转变反应,必须将参与反应的两相均匀分散、紧密接触,以形成大量高活性的两相反应界面,即将 NaF 与 Fe(或 Cu)的颗粒尺寸尽可能地减小并充分接触. 作者采用纳米 TiN 作为球磨介质,将其与 NaF 和金属单质进行高能球磨. TiN 有极高的硬度和良好的导电性,可将 NaF 和 Fe、Cu 颗粒在很大程度上减小至纳米尺寸,使两相均匀分散、紧密接触. 同时 TiN 均匀分散在 NaF 与 Fe、Cu 形成的混合介质中,可提高复合物的电子导电性,还可有效地阻止纳米活性材料在反应过程中的团聚. 将机械球磨生成的 TiN/NaF-Fe(或 Cu)纳米复合物再与石墨粉末混合,使 NaF-Fe(或 Cu)复合材料均匀分布在石墨构成的导电网络之中,从而形成更有利于转换反应进行的微区环境.

图 1 为 TiN/NaF-Fe/C 和 TiN/NaF-Cu/C 纳米复合物的 X 射线衍射谱图. 可以清晰地分辨出 NaF、单质 Fe 或 Cu、TiN 和石墨的各相衍射峰,而无其它杂质峰,说明球磨过程中各相间没有发生化学反应. 同时,NaF、Fe 和 Cu 的衍射峰都明显宽化,说明各活性物质相在纳米 TiN 的作用下,颗粒粒径显著降低. 单质 Fe 的衍射主峰(44.7°)和单质 Cu 的衍射主峰(43.3°)都与 TiN 主峰(42.7°)发生部分重叠,故不能按德拜-谢乐公式估算复合物中单质 Fe 和 Cu 的晶粒尺寸. 对 NaF 衍射主峰(200, 39.0°)进行拟合,估算出两种复合物中 NaF 的平均晶粒尺寸为 21.5 ~ 24.8 nm.

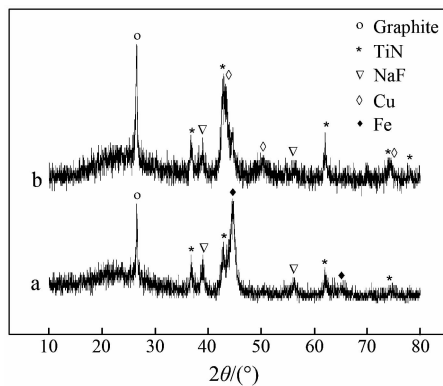


图 1 TiN/NaF-Fe/C (a) 和 TiN/NaF-Cu/C (b) 纳米复合物的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of TiN/NaF-Fe/C (a) and TiN/NaF-Cu/C (b) nanocomposites

### 2.2 复合物的形貌表征

图 2 为 NaF-Fe/C 纳米复合物的 SEM 照片. 从图可以看出,球磨制备的复合物有分级形貌的结构特征. 复合物一级结构为几百纳米左右、形状不规则的聚集体,其粒度分布不均匀(图 2A). 图 2B 可分辨材料的二级结构,聚集体由十几到几十的纳米粒子聚集而成,粒径分布较均匀. 作者推测,复合物中形成的 NaF 与 Fe 纳米粒子均匀分散并紧密接触活性纳米微区,这些微区紧密地包裹在导电石墨介质中,可为钠离子的相转变反应提供更有利的反应微环境,促进复合物在钠离子电池中顺利转换.

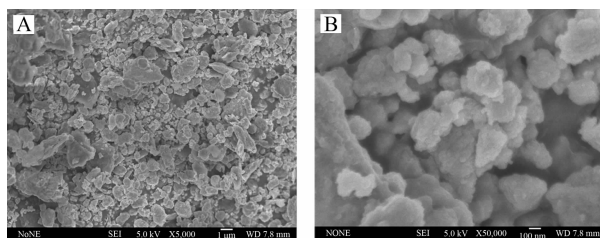


图 2 不同放大倍数下 NaF-Fe/C 复合物的 SEM 照片 (A. ×5000; B. ×50000)

Fig. 2 SEM images of NaF-Fe/C nanocomposites with different magnifications (A. ×5000; B. ×50000)

### 2.3 复合物电极的电化学性能

图 3 给出复合物电极在钠离子电解液 (NaPF<sub>6</sub> + EC - DMC) 的充放电曲线,电流密度为 20 mA·g<sup>-1</sup>,电压区间为 1.0 ~ 4.5 V 或 1.0 ~ 4.3 V. NaF-Fe/C 复合物电极(图 3A)的首周期充电比容量为 150 mAh·g<sup>-1</sup>,放电容量达 172 mAh·g<sup>-1</sup>,10 周期循环其可逆容量仍保持于 165 mAh·g<sup>-1</sup> 以上,明显高

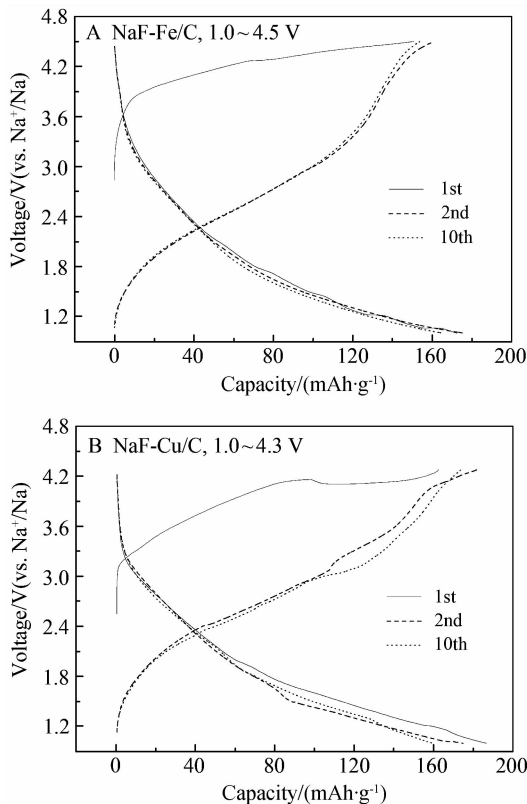


图3 复合物电极 NaF-Fe/C (A) 和 NaF-Cu/C (B) 在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的充放电曲线

Fig. 3 The charge-discharge curves of NaF-Fe/C (A) and NaF-Cu/C (B) electrodes at a current density of  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

于目前报道的金属氧化物嵌钠电极的比容量<sup>[7-11]</sup>, 但与 NaF-Fe 复合物的 3 电子转移的理论比容量 ( $441 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 仍存在一定的差距. NaF-Cu/C 复合物电极也呈现出相似的充放电曲线(图 3B), 首周充电比容量为  $163 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量达  $187 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 10 周期循环其放电比容量仍保持于  $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 相当于 NaF-Cu 复合物电极 2 电子转移的理论比容量的 52%. 这些结果表明, 机械球磨制备 NaF-Fe/C 和 NaF-Cu/C 复合物形成了三相均匀分散并紧密接触的反应微区, 保证了电化学转换反应能够可逆地进行, 释放出高于单电子反应的实际容量. 从动力学上分析, NaF 与金属单质的混合物作为起始的电极材料, 其首周期充电过程首先需要 Na—F 键断裂, 此键能高达  $477 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 因而从逆反应方向实现转换反应需克服很高的活化能, 电极必然伴随着极大的电化学极化, 故首周期充电过程所发生的结构转换反应难以顺利进行.

类似于 LiF-Fe 复合物的转换反应机理<sup>[12-16]</sup>,

NaF-Fe 和 NaF-Cu 复合物电极在钠离子电池中的充放电反应如下:

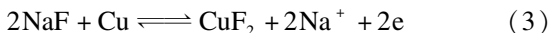
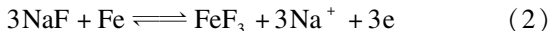


图 4 为上述两种复合物电极作为钠离子电池正极的循环寿命曲线. 如图 4 所示, 20 周期循环 NaF-Fe/C 和 NaF-Cu/C 复合物电极的可逆比容量均保持于  $\sim 150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 呈现较好的可逆性. 这一结果充分说明,  $\text{Na}^+$  不仅与  $\text{Li}^+$  一样能实现可逆的电化学转换反应, 而且只要构建适合的相转变反应的活性纳米微区, 钠离子的转换反应同样能从起始放电态直接充电至贫钠荷电态. 这种起始可逆的双向转化反应性质极有利匹配不同类型的储钠负极, 构筑实用化的钠离子电池体系.

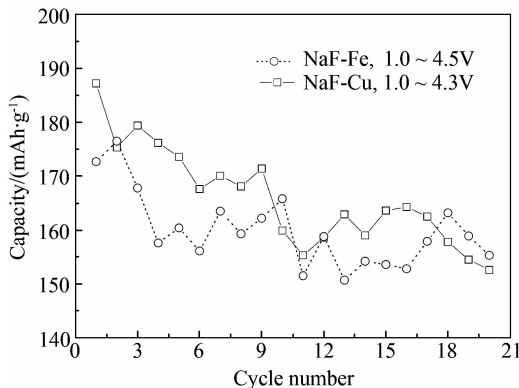


图4 复合物电极 NaF-Fe/C 和 NaF-Cu/C 在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的循环寿命曲线

Fig. 4 Cycling performances of the NaF-Fe/C and NaF-Cu/C electrodes at a current density of  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

### 3 结论

以纳米 TiN 为研磨剂, 采用机械球磨法制备 NaF-Fe 和 NaF-Cu 纳米复合物. 通过球磨在 TiN 的作用下, NaF 和金属单质的颗粒尺寸明显减小, 可构建各反应相均匀分散且紧密接触的纳米活性微区, 实现了 NaF 与单质 Fe、Cu 在钠离子电解液的逆向转换反应, 其可逆放电比容量达  $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  以上. 转换反应成功地应用于钠离子电池, 为开发富钠型的钠离子电池正极材料提供了新途径.

### 参考文献 (References):

- [1] Palacín M R. Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective[J]. Chemical So-

- ciety Reviews, 2009, 38(9): 2565-2575.
- [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] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Amatucci G G, Pereira N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(4): 243-262.
- [7] Hamani D, Ati M, Tarascon J M, et al.  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  as possible electrode for Na-ion batteries [J]. Electrochemistry Communication, 2011, 13(9): 938-941.
- [8] Zhuo H T, Wang X Y, Tang A P, et al. The preparation of  $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$  cathode materials for sodium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 698-703.
- [9] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6(1): A1-A4.
- [10] Trad K, Carlier D, Croguennec L, et al.  $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$  alluaudite phase: Synthesis, structure, and electrochemical properties as positive electrode in lithium and sodium batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(19): 5554-5562.
- [11] Berthelot R, Carlier D, Delmas C. Electrochemical investigation of the  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$  phase diagram[J]. Nature Materials, 2011, 10(1): 74-80.
- [12] Yu X Q, Sun J P, Tang K, et al. Reversible lithium storage in  $\text{LiF/Ti}$  nanocomposites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(41): 9497-9503.
- [13] Liao P, MacDonald B L, Dunlap R A, et al. Combinatorially prepared  $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$  nanocomposites for positive electrode materials in Li-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(2): 454-461.
- [14] Prakash R, Wall C, Mishra A K, et al. Modified synthesis of  $[\text{Fe/LiF/C}]$  nanocomposite, and its application as conversion cathode material in lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(14): 5936-5944.
- [15] Li T, Ai X P, Yang H X. Reversible electrochemical conversion reaction of  $\text{Li}_2\text{O/CuO}$  nanocomposites and their application as high-capacity cathode materials for Li-ion batteries [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 6167-6174.
- [16] Li T, Li L, Cao Y L, et al. Reversible three-electron redox behaviors of  $\text{FeF}_3$  nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 3190-3195.

## NaF-M (M = Fe, Cu) Nanocomposites as Conversion Cathode Materials for Sodium Ion Batteries

LI Ting, CHEN Zhong-xue, CAO Yu-liang, YANG Han-xi\*

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** NaF-M (M=Fe, Cu) nanocomposites were prepared by high-energy ball milling using TiN grinding nanoparticles and investigated as cathode materials for sodium ion batteries. The experimental results demonstrated that NaF-Fe and NaF-Cu nanocomposites can go through electrochemical conversion reaction with  $\text{Na}^+$  uptake or removal, delivering a reversible capacity of  $\sim 150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , even through a reversed conversion from initial discharged state to a charged state. These results reveal the possibility to realize a conversion reaction as long as NaF and elemental metal particles are intimately contacted to form active nanocomposites at nanodomain, which suggests a potential feasibility to use these nanocomposites as sodium-rich cathode materials for sodium ion batteries.

**Key words:** electrochemical conversion reaction; sodium ion batteries; cathode material