

青年园地

# 铁基电极材料在锂/钠离子电池中的应用研究进展

许希军, 于李涛, 张立国, 刘 军

(华南理工大学材料科学与工程学院 广东省先进能源材料重点实验室, 广东 广州 510641)

**摘 要:** 随着低碳环保的生活方式不断深入人心, 人们对能源储存器件的需求日益增加。锂离子电池由于具有较高的工作电压、较高的能量密度和良好的循环寿命, 逐渐占领了二次能源储存市场。当然, 锂离子电池也面临着自身的问题, 如锂资源储量少、开采难度大而导致的锂离子电池成本高。钠离子电池具有与锂离子电池相似的电化学性质, 且钠盐资源丰富, 近年来受到了研究者的广泛关注。在整个电池中, 电极材料的作用尤为重要, 决定了整个电池的循环寿命。铁基电极材料具有丰富的原材料资源、价格低廉、安全无污染, 因此成为了最合适的一类电极材料。然而, 铁基电极材料的电化学性能还有待进一步改善。通过设计合适的纳米结构以及发展简易的金属有机框架化合物衍生的方法, 制备了一系列铁基电极材料, 并用于锂、钠离子电池, 取得了不错的电化学性能。综述了近年来研究者和作者课题组制备的铁基电极材料在锂、钠离子电池上的研究进展。

**关键词:** 铁基电极材料; 锂离子电池; 钠离子电池; 纳米结构; 碳包覆; 金属有机框架化合物

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)11-1041-12

## Progress of Iron-Based Electrode Materials for Li-/Na-Ion Batteries

XU Xijun, YU Litao, ZHANG Ligu, LIU Jun

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Along with the increasing demand for low CO<sub>2</sub> emission, renewable and environment friendly power sources, the traditional fossil fuel will be inevitably replaced by the secondary batteries or other energy storage device. Lithium-ion batteries (LIBs) have now dominated the commercial market of energy storage device owing to the considerable work voltage, high energy density and long cycle life. However, their further extensive application is greatly hampered by the limited lithium resource, difficulty of mining and high cost. Sodium-ion batteries (SIBs) with abundant natural resources and low cost have attracted researchers' extensive attention. The functions of electrode materials determine the cycling-performance of electrochemical cell. Iron-based materials with high theoretical capacities, abundant natural resources, low cost, safety and no pollution, are suitable as electrode materials for LIBs and SIBs. However the development of well-defined iron-based electrode materials with high specific capacity and long-cycling performance for LIBs and SIBs is still a crucial issue. Our group have developed a series of nanostructured iron-based materials for LIBs/SIBs, specially, a facile metal-organic frameworks (MOFs)-derived route has been exploited. And a series of iron-base electrode materials have been synthesized, which have achieved excellent electrochemical performance. This paper reviews recent progress of nanostructured iron-based electrode materials used for LIBs/SIBs.

**Key words:** iron-based electrode material; lithium-ion batteries; sodium-ion batteries; nanostructure; carbon coating; metal-organic frameworks

收稿日期: 2019-04-02 修回日期: 2019-05-22

基金项目: 中组部“千人计划”青年项目; 国家自然科学基金面上项目(51771076)

第一作者: 许希军, 男, 1990年生, 博士研究生

通讯作者: 刘 军, 男, 1982年生, 教授, 博士生导师,

Email: msjliu@scut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201904006

## 1 前 言

当前, 锂离子电池由于其较高的工作电压、较长的使用寿命、较高的能量密度, 已被广泛应用于手机、笔记本电脑等便携式电子器件<sup>[1-4]</sup>。随着锂离子电池循环性能和安全性能的不断改善, 也逐渐在航天航空、电动

汽车、大型电器等各个领域展现出强大的应用潜力<sup>[1-4]</sup>。锂离子电池广泛应用于各类电子产品,电池的安全性、循环性能在很大程度上决定了电子产品的使用寿命<sup>[1-4]</sup>。因此,对锂离子电池电化学性能的改善,依然是当前锂离子电池研究的重中之重。在电子产品的实际应用中,低成本、长使用寿命是消费者追求的主要性能指标。而锂离子电池所需的锂盐大多分布在高原地区,且开采难度大,导致锂盐和金属锂的成本较高。提高锂离子电池的循环寿命是解决这个问题的方法之一<sup>[2-5]</sup>。寻找资源丰富、成本低廉、具有优异电化学性质的其他二次电池体系也是行之有效的办法。由于钠资源丰富、易于获取、成本较低,使得钠离子电池成为部分替代锂离子电池的有力竞争者<sup>[2-5]</sup>。近年来,研究者们对钠离子电池的研究也逐年增多。为了充分利用锂、钠资源,降低电池的整体成本,对电极材料进行改性,提高其电化学性能显得尤为重要。

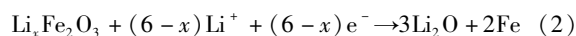
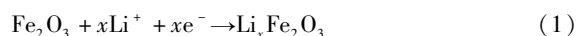
## 2 铁基电极材料研究进展

铁是地球上储量丰富的金属元素,在金属元素中仅次于铝。相比于目前商业化的锂离子电池正负极材料,铁基电极材料具有资源丰富、无污染、对环境友好、成本低廉、安全性好、理论比容量高等优点,可以作为正负极电极材料应用于二次电池。铁基电极材料的储能机制属于转换反应类型,是当前研究最多的电极材料之一。

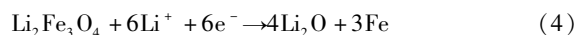
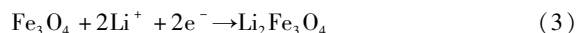
### 2.1 铁基氧化物电极材料

近年来,铁基氧化物逐渐成为研究最多的电极材料之一,其理论比容量很高,且原材料资源丰富,有望成为新一代锂离子电池负极材料<sup>[6-16]</sup>。铁基氧化物材料可分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ ,其中研究最多的是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

(理论比容量为  $1008 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (理论比容量为  $926 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 两种材料<sup>[6-16]</sup>。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的嵌锂过程如式(1)和(2)所示<sup>[9-15]</sup>:



$\text{Fe}_3\text{O}_4$  的嵌锂过程如式(3)和(4)所示<sup>[6-8]</sup>:



铁基氧化物材料也具有与其他氧化物材料一样的问题:

① 在充放电过程中,生成电化学反应活性不高的  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$ ,导致材料的循环性能不好;② 材料的导电性能不高,离子传输速率低,导致材料的倍率性能差;③ 材料在充放电过程中产生的体积膨胀和纳米铁颗粒的团聚,容易使材料的整体结构发生破坏,影响其循环性能<sup>[6-17]</sup>。此外,锂、钠离子电池在首次充放电时,电解液中少量极性非质子溶剂在得到部分电子后发生还原反应,与锂离子结合反应生成一种固体电解质膜(SEI)。SEI 是电极材料与电解液中间的一个界面层,具有固体电解质的特征。铁基氧化物在充放电过程中产生活性的纳米铁颗粒,催化电解液的分解,在材料表面形成较厚的 SEI 膜,致使钠离子在铁基氧化物中较差扩散动力学<sup>[8-13]</sup>。

针对以上问题,除了研究者们设计的很多纳米结构铁基材料外,用导电性好的材料包覆铁基材料,也能提高材料的导电性和稳定性(表 1)<sup>[8, 13]</sup>。Kang 等<sup>[9]</sup>采用静电纺丝的方法制备了多孔纳米棒状结构的  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  复合材料。该复合材料作为锂离子电池负极材料,展示出了优异的倍率性能和循环稳定性能,即在  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 300 次后,有接近  $812 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量,即使在  $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,依然有接近  $491 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。

表 1 已报道的铁基氧化物材料的电化学性能对比

Table 1 Electrochemical performance comparison of iron-based oxide for LIBs and SIBs

Iron-based oxide	Current density/ $(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	Specific capacity/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	Cycle number/(cycles)	Application fields	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Graphene}$	400	708	300	LIBs	[6]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$	10 000	570	200	LIBs	[7]
Hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4$	500	1046	100	LIBs	[8]
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$	1000	812	300	SIBs	[9]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$	200	911	50	SIBs	[10]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT-CF}$	200	1000	300	SIBs	[11]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$	200	740	200	SIBs	[14]
3DG/ $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$	200	1129	130	LIBs	[15]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PPy}$	2000	652	500	LIBs	[16]
$\text{FeTiO}_3 @ \text{C}$	100	358.8	200	SIBs	[17]

南开大学陈军教授课题组通过喷雾热解的方法制备了三维多孔的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$  复合材料, 通过三维多孔碳材料提高了材料整体的导电性, 三维多孔碳框架也能有效限制铁纳米颗粒的团聚<sup>[14]</sup>。因此, 这种三维多孔  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$  复合材料作为钠离子电池负极材料, 展示出了优异的倍率性能和循环稳定性, 即在  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 1400 次后, 有接近  $358 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量, 即使在  $8000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 依然有接近  $317 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量<sup>[14]</sup>。该课题组期望通过结构的调控来改善  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料的电化学性能<sup>[6-8]</sup>。2015 年楼雄文教授等<sup>[8]</sup>制备了空心的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球, 在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 100 次后, 依然有接近  $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的储锂比容量。由此可知, 通过设计纳米结构来改善材料在充放电过程中产生的体积膨胀, 有利于电解液与材料的充分接触, 也有利于锂离子的传输, 从而显著提高了材料的循环性能。

作者课题组以合成的  $\text{CuO}$  纳米立方块为模板, 制备了空心  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米笼, 然后通过水热法包覆了一层聚吡咯

(PPy) 导电聚合物, 同时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  被还原成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 最终生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PPy}$  复合材料<sup>[16]</sup>。该复合材料通过 TEM 表征证明为空心的纳米笼结构, 并通过导电聚合物的包覆提高了材料的导电性和纳米笼结构的稳定性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PPy}$  复合材料作为锂离子电池负极材料, 展示了优异的循环稳定性, 即在  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 500 次后, 有  $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量<sup>[16]</sup>。作者课题组还通过溶剂热法制备了均一的  $\text{Fe-MOFs}$  纳米棒, 将其水浴包覆  $\text{TiO}_2$  后, 在  $\text{Ar}$  气下热处理得到了  $\text{FeTiO}_3 @ \text{C}$  纳米管(图 1)<sup>[17]</sup>。作为钠离子电池负极材料,  $\text{FeTiO}_3 @ \text{C}$  纳米管在 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 和  $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 能分别保持有 445.4, 390.3, 354.9, 307.3, 273.3, 233.2 和  $201.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。在  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 3500 次后, 比容量为  $210.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对于铁基氧化物电极材料来说, 尽管通过结构调控和复合改性, 材料的电化学性能得到了明显的提升, 但其应用于钠离子电池中的电化学性能还有待进一步提升。

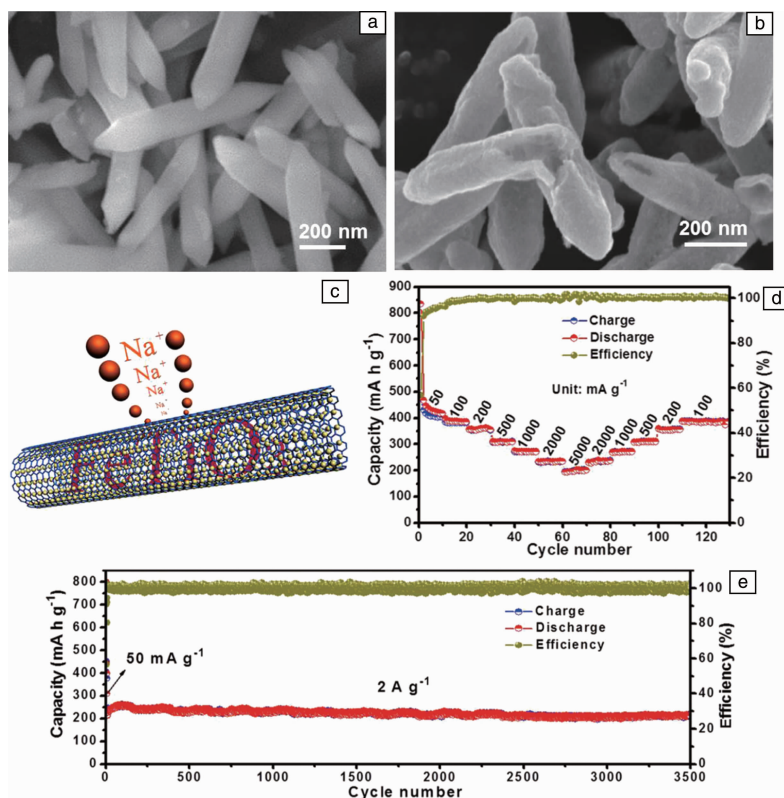


图 1  $\text{FeTiO}_3 @ \text{C}$  纳米管<sup>[17]</sup>: (a, b) SEM 照片, (c)  $\text{Na}^+$  储存机理示意图, (d) 倍率性能, (e) 在电流密度为  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下的循环性能

Fig. 1  $\text{FeTiO}_3 @ \text{C}$  nanotubes<sup>[17]</sup>: (a, b) SEM images, (c) schematic diagram of the  $\text{Na}^+$  storage, (d) the rate performance from 0.05 to  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , (e) the cycling stability at the current density of  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

## 2.2 铁基硫化物电极材料

相比  $\text{Li}_2\text{O}$  来说,  $\text{Li}_2\text{S}$  具有更高的电化学反应活性, 因而铁基硫化物材料近年来也受到了人们的广泛关注

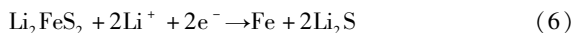
(表 2)<sup>[18-30]</sup>。铁基硫化物的理论比容量均比较高, 原材料资源也十分丰富<sup>[18-30]</sup>。

表 2 已报道的铁基硫化物材料的电化学性能对比

Table 2 Electrochemical performance comparison of iron-base sulfide for LIBs and SIBs

Iron-based sulfide	Current density/(mA · g <sup>-1</sup> )	Specific capacity/(mAh · g <sup>-1</sup> )	Cycle number/(cycles)	Application fields	Ref.
(Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + FeS <sub>2</sub> )/rGO	1000	~800	100	LIBs	[18]
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> /NC	500	406.7	500	SIBs	[19]
FeS <sub>2</sub> @C fiber	200	530	100	LIBs	[20]
FeS <sub>2</sub> @C	10 000	200	400	SIBs	[21]
FeS <sub>2</sub> @C	447	500	50	LIBs	[22]
Pitaya-FeS <sub>2</sub> @C	300	614	100	LIBs	[23]
Co-doped FeS <sub>2</sub>	2000	220	5000	SIBs	[24]
YS-FeS <sub>2</sub> @C	2000	330	800	SIBs	[25]
FeS <sub>2</sub> /CNT	1000	309	1800	SIBs	[27]
FeS/C	1000	703	150	LIBs	[28]
H-FeS@C	80 000	100	100 000	LIBs	[29]
FeS@TiO <sub>2</sub> @C	1000	406	150	SIBs	[30]

FeS<sub>2</sub>具有较高的电压平台,在充放电电压范围内有很高的电化学容量、较好的热稳定性和放电电压平稳性<sup>[18, 20-26]</sup>,因此,FeS<sub>2</sub>可以作为锂电池的正极材料。同时,其具有许多其他优良特性,如对环境友好(FeS<sub>2</sub>中的Fe元素和S元素均无毒性)以及价格低廉(天然FeS<sub>2</sub>矿石资源非常丰富)<sup>[18, 20-26]</sup>。此外,锂/二硫化铁电池可提供1.5 V的工作电压平台,能够方便地替代传统电池,广泛应用于便携式电子设备中<sup>[18, 20-26]</sup>。FeS<sub>2</sub>的储锂过程如式(5)和(6)所示<sup>[18-23]</sup>:



影响铁基硫化物电化学性能的主要因素有两个<sup>[18, 20-26]</sup>: ① 充放电过程中产生的多硫离子的溶解; ② SEI膜的形成造成材料的首次库伦效率较低。硫化物材料在充放电过程中,可能生成多硫化物(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)溶解到电解液中,并穿过隔膜,向负极扩散,与负极的金属锂直接发生反应,最终造成电池中有效物质的不可逆损失、电池寿命的衰减、库伦效率的降低。而SEI膜的形成不可避免,因此Li<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>S的形成和分解对不可逆容量起决定性作用<sup>[18, 20-26]</sup>。针对这些问题,电极材料的纳米化、结构调控和包覆改性,依然是最为行之有效的解决办法<sup>[18, 20-26]</sup>。

针对上述问题,作者课题组采用以二茂铁为铁源和碳源、通过一步原位封装和转换的方法成功制备了火龙果状的FeS<sub>2</sub>@C复合材料(图2)<sup>[23]</sup>。FeS<sub>2</sub>纳米粒子被均匀嵌入到火龙果结构的多孔碳之中,很好地避免了铁纳米粒子的团聚,减少了聚硫化物的溶解<sup>[22, 23]</sup>。同时,多孔结构为锂离子的扩散提供了通道,可有效释放产生的应力,显著提高了FeS<sub>2</sub>的循环性能和倍率性能。FeS<sub>2</sub>@C复合材料作为锂电池正极材料,初始放电能量密度达到了1280 Wh · kg<sup>-1</sup>(基于正极活性物质计算),即使经过

100次循环后仍保留在1074 Wh · kg<sup>-1</sup>,远高于其它传统的锂离子电池正极材料<sup>[23]</sup>。该复合材料如此优异的锂离子存储性能得益于其多孔碳框架有效抑制了多硫离子的穿梭,使材料具有良好的循环稳定性;同时,多孔碳框架能够提升材料整体的导电性;此外,火龙果结构的多孔碳框架能够充当柔性缓冲体,有效缓冲材料在充放电过程中产生的体积膨胀,并维持FeS<sub>2</sub>@C纳米球的整体结构不被破坏。

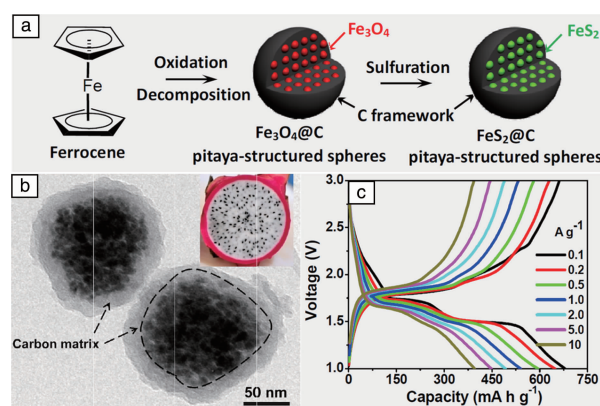


图 2 FeS<sub>2</sub>@C 复合材料的合成流程图(a)、TEM 照片(b)及充放电曲线(c)<sup>[23]</sup>

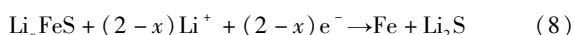
Fig. 2 Schematic illustration of the formation process(a), TEM image(b) and the discharge/charge curves(c) of FeS<sub>2</sub>@C composites<sup>[23]</sup>

Liu 等<sup>[25]</sup>通过水热法制备了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的纳米立方颗粒,并在其表面包覆一层多巴胺,然后通过热处理、固相硫化等方法制备了核壳结构的FeS<sub>2</sub>@C纳米盒子。近年来,研究者们发现采用醚类电解液可以抑制多硫离子的溶解<sup>[24, 26]</sup>。陈军教授课题组成功制备了纳米颗粒组装的微球状FeS<sub>2</sub>,将其作为钠离子电池负极材料,并采用三氟甲基磺酸钠/二甘醇二甲醚作为电解液<sup>[26]</sup>。对FeS<sub>2</sub>在



0.17~20 A·g<sup>-1</sup> 的不同电流密度下进行了倍率性能测试, 其展现出了良好的倍率性能。在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 20 000 次后, 材料的容量保持率为 90%, 表明醚类电解液也是改善铁基硫化物电化学性能的一条有效途径。Yun 等<sup>[24]</sup> 设计了 Co 掺杂的微球状 FeS<sub>2</sub> 钠离子电池负极材料, 在 0.8~2.9 V 的电压范围内, 2.0 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 循环 5000 次后, 其储钠比容量为 220 mAh·g<sup>-1</sup>, 每圈的容量保持率为 99.999%。天津大学孙晓红教授团队制备了网状结构的 FeS<sub>2</sub>/CNT 复合材料<sup>[27]</sup>, 在 1.0 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 1800 次后, 其储钠比容量为 309 mAh·g<sup>-1</sup>; 在 22 A·g<sup>-1</sup> 的超大电流密度下循环 8400 次后, 储钠比容量为 254 mAh·g<sup>-1</sup>。

FeS 也是一类具有较高比容量的材料, 常被用作锂、钠离子电池负极材料<sup>[28-30]</sup>。FeS 储锂过程如式(7)和(8)所示<sup>[28-30]</sup>:



作者课题组通过溶剂热法制备了 Fe-MOFs 纳米棒, 并通过 TiO<sub>2</sub> 包覆和 Ar 气环境下热处理得到 FeTiO<sub>3</sub>@C 纳米管, 在此工作基础上, 进一步通过固相硫化制备了纳米管状 FeS@TiO<sub>2</sub>@C 三元复合材料(图 3a)<sup>[30]</sup>。从图 3b 可以看出, FeS@TiO<sub>2</sub>@C 纳米管在 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 能分别保持有 387, 390, 376, 348, 325, 286 mAh·g<sup>-1</sup> 的可逆储钠容量。从

图 3c~3h 中的高角环形暗场 TEM 照片和 EDX 元素面分布可以看出, FeS 以纳米颗粒的形式分布在管内, TiO<sub>2</sub> 和 C 分布在管壁。多孔纳米管状结构有效地抑制了纳米颗粒的团聚, 使材料具有良好的循环稳定性; 同时, 通过热处理得到的多孔碳框架能够有效地提升材料整体的导电性, 从而赋予其优异的快速充放电能力和大电流密度下的高容量保持率; 此外, 中空纳米管状结构具有足够的缓冲空间, 可有效缓冲材料在充放电过程中产生的体积膨胀, 同时维持 FeS@TiO<sub>2</sub>@C 材料的整体结构不被破坏。湖南大学鲁兵安教授课题组以 SiO<sub>2</sub> 做模板, 然后通过刻蚀和硫化制备了具有核壳结构的 H-FeS@C 复合材料<sup>[29]</sup>, 作为锂离子电池负极材料, 该复合材料具有优异的倍率性能, 即在电流密度分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10 A·g<sup>-1</sup> 的条件下, 能分别保持有 737, 713, 685, 643, 589, 512, 438 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量; 在 10 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 6000 次后, 仍能保持有 361 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量。该复合材料稳定的循环性能和倍率性能得益于其稳定的碳包覆核壳结构, 碳层有效地提升了材料的导电性, 同时中空结构和碳包覆层也能缓冲材料在充放电过程中产生的体积膨胀。

### 2.3 铁基硒化物电极材料

传统的氧化物材料在电化学反应时生成的 SEI 膜阻碍了钠离子的传输, 使得氧化物材料在钠离子电池体系中的存储容量较低<sup>[31-36]</sup>。而硫化物材料在充放电过程中,

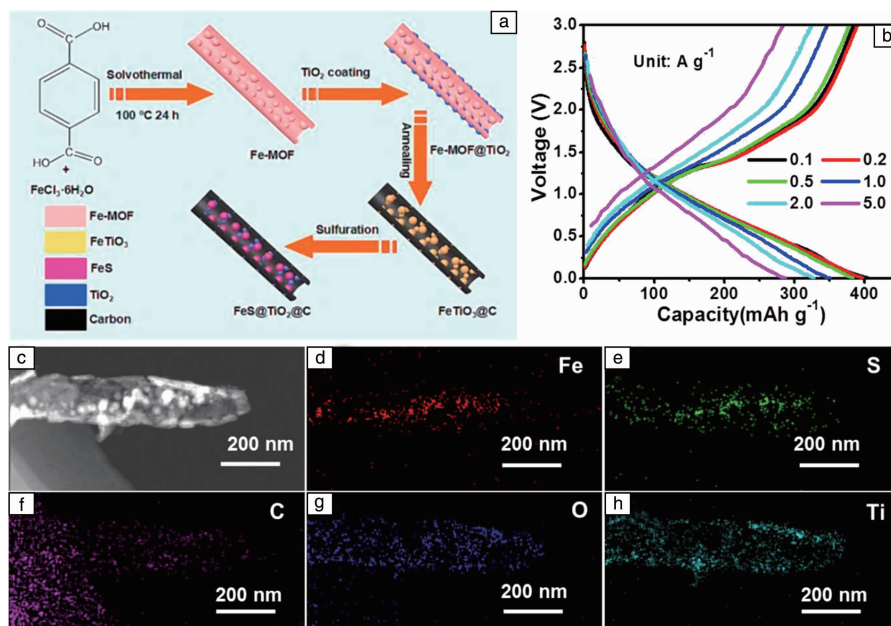
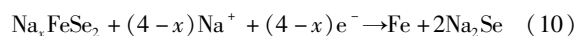


图 3 FeS@TiO<sub>2</sub>@C 纳米管<sup>[30]</sup>: (a) 合成流程图; (b) 充放电曲线; (c) 高角环形暗场 TEM 照片; FeS@TiO<sub>2</sub>@C 纳米棒的 Fe(d), S(e), C(f), O(g) 和 Ti(h)EDX 元素面分布

Fig. 3 FeS@TiO<sub>2</sub>@C nanotube<sup>[30]</sup>: (a) schematic illustration of the formation process; (b) the discharge/charge curves; (c) the high angle annular dark-field TEM image; the corresponding EDX mapping images of Fe (d), S (e), C (f), O (g) and Ti (h) elements of FeS@TiO<sub>2</sub>@C nanotube

容易生成产生“穿梭”效应的多硫化物,使其电化学性能恶化<sup>[36-40]</sup>。金属硒化物材料具有相对较高的能量转化效率和电子电导率,以及较长的循环寿命,成为研究者们研究较多的一类新型电极材料<sup>[41-45]</sup>,已报道的铁基硒化物材料电化学性能对比如表 3 所示。 $\text{FeSe}_2$  储钠过程如式(9)和(10)所示<sup>[31-40]</sup>:



$\text{Fe}_7\text{Se}_8$  储钠过程如式(11)~(14)所示<sup>[41-44]</sup>:

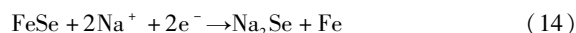
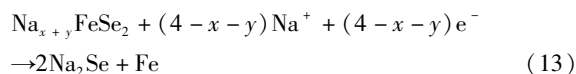
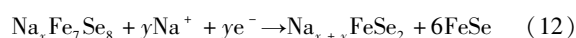


表 3 已报道的铁基硒化物材料的电化学性能对比

Table 3 Electrochemical performance comparison of iron-based selenide for LIBs and SIBs

Iron-based selenide	Current density/(mA · g <sup>-1</sup> )	Specific capacity/(mAh · g <sup>-1</sup> )	Cycle number/(cycles)	Application fields	Ref.
$\text{FeSe}_2$	1000	515	400	SIBs	[31]
$\text{FeSe}_2$	1000	372	2000	SIBs	[32]
$\text{FeSe}_2$ @ rGO	100	945.8	100	LIBs	[33]
	100	168.8	100	SIBs	[33]
$\text{FeSe}_2$ -HGCNS	1000	412	150	SIBs	[34]
$\text{FeSe}_2$ @ PC	5000	380.5	2000	SIBs	[35]
$\text{FeSe}_2$ /CNS	2000	461	800	SIBs	[36]
$\text{FeSe}_2$ /N-C	10 000	308	10 000	SIBs	[37]
H- $\text{FeSe}_2$ /GC	200	510	200	SIBs	[38]
$\text{FeSe}_2$ @ C	10 000	212	3000	SIBs	[39]
3DG/ $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ @ C	1000	815.2	120	LIBs	[41]
$\text{Fe}_7\text{Se}_8$ @ NC	1000	340	1200	SIBs	[42]
$\text{Fe}_7\text{Se}_8$ @ C	3000	218	550	SIBs	[44]
FeSe	2000	313	1000	SIBs	[45]

大连理工大学邱介山教授团队通过简单的硝酸铁和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)形成凝胶,进一步经过退火形成三维多孔的  $\text{Fe}_3\text{C}$ @ C 复合材料,然后通过硒化形成三维多孔结构的  $\text{FeSe}_2$ @ C 复合材料(图 4)<sup>[35]</sup>。该团队期望利用这种复合材料足够的孔隙来缓冲材料由充放电引起的体积膨胀。这种三维结构的  $\text{FeSe}_2$ @ C 复合材料在电流密度分别为 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20 A · g<sup>-1</sup> 的条件下,能分别有 414.5, 413.3, 407.6, 400.2, 398.6, 397.7, 395.5, 393.0, 392.7, 384.3 mAh · g<sup>-1</sup> 的比容量;电流密度由 1 到 20 A · g<sup>-1</sup>,其可逆容量只减少 9.5%;在电流密度为 5 A · g<sup>-1</sup> 的条件下,循环 2000 次后,容量保持率为 98.5%。显然,  $\text{FeSe}_2$ @ C 复合材料的多孔结构能够缓冲材料在充放电过程中产生的体积膨胀,其循环性能和倍率性能得到了极大的提升。然而,多孔结构的电极材料密度低,所以相应地会减少电极材料的体积能量密度。因此,多孔结构电极材料的挑战在于改善其电化学性能的同时提高其活性物质的面密度。

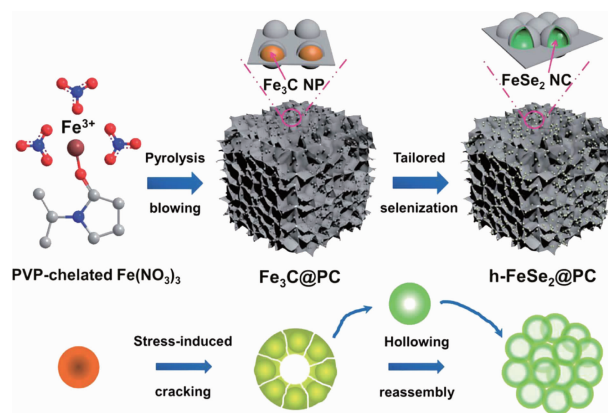


图 4 三维多孔结构  $\text{FeSe}_2$ @ C 的制备示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the preparation process of 3D porous  $\text{FeSe}_2$ @ C<sup>[35]</sup>

Kang 等<sup>[34]</sup>制备了空心石墨化碳限域的  $\text{FeSe}_2$ -HGCNS 复合材料。该复合材料在电流密度为 0.5 A · g<sup>-1</sup> 的条件下,循环 100 次后,可逆储钠比容量为 425 mAh · g<sup>-1</sup>。此外,该团队也通过喷雾造粒的方法首先制备了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /C,

然后通过后续硒化热处理得到了  $\text{H-FeSe}_2/\text{GC}$  复合材料<sup>[38]</sup>。该复合材料在电流密度为  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下, 循环 200 次后, 储钠比容量为  $510 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 88%。武汉理工大学麦立强教授团队制备了  $\text{FeSe}_2$  团簇材料<sup>[31]</sup>。该材料在电流密度为  $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下, 循环 400 次后, 可逆储钠比容量超过了  $515 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 在电流密度为  $3.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下, 循环 200 次后, 可逆储钠比容量超过了  $425 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

作者课题组近期开发了一种通用的基于 MOFs 衍生材料制备金属硒化物负极材料的方法<sup>[44]</sup>。如采用  $\text{Fe-MOFs}$  纳米棒为前驱体, 通过简单热处理和水热硒化可以得到碳原位包覆的  $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  材料。TEM 测试结果(图 5a~5c)表明,  $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  具有豆荚状结构,  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  纳米颗粒均匀分布在豆荚的内部, 大小为十几个纳米。图 5e 为该复合材料不同电流密度下的循环性能, 在  $0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 分别具有 378,

362, 328, 297, 217, 147  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。 $\text{MOFs}$  衍生的豆荚状  $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  复合材料在各个电流密度下的循环性能都较为稳定, 返回至  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度后, 依然能保持  $375 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。 $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  材料如此优异的倍率性能得益于其独特的豆荚状结构, 多孔碳框架有效限制了  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  颗粒的长大, 使其保持在 20 nm 左右, 缓解了充放电过程中的体积膨胀; 其次, 碳壳层也能够有效提高材料整体导电性, 从而使得材料具有良好的倍率性能。从图 5f 可以看出,  $\text{Na}/\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  扣式电池在  $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 具有较好的循环稳定性, 在循环 60 次后, 依然能保持  $385 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。 $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  半电池的首次库伦效率接近 95%, 循环 100 次后的容量保持率超过了 95% (相对于首次放电)。从图 5g 中可以看出,  $\text{Na}/\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  扣式电池经  $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下活化后, 在  $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的大电流密度下, 充放电 550 次后, 仍能保持  $218 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。

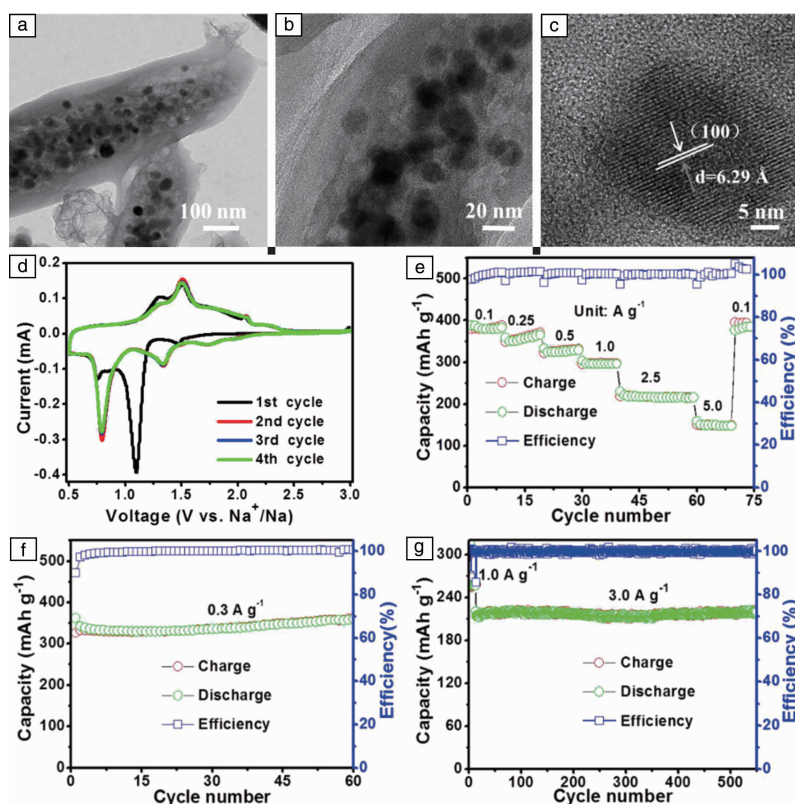


图 5  $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  复合材料<sup>[44]</sup>: (a~c) TEM 照片, (d) 循环伏安曲线, (e) 倍率性能, (f, g) 在电流密度为  $0.3$  和  $3.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下的循环性能  
Fig. 5  $\text{Fe}_7\text{Se}_8/\text{C}$  composite<sup>[44]</sup>: (a~c) TEM images, (d) CV curves, (e) the rate performance from  $0.1$  to  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , (f, g) the cycling stability at the current density of  $0.3$  and  $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

青岛大学杨东江教授团队制备了碳纳米纤维限域的  $\text{FeSe-CNFA-T}$  气凝胶<sup>[45]</sup>。这种气凝胶材料作为钠离子电池负极材料, 展现了优异的循环稳定性, 即在  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 循环 1000 次后, 可逆储钠比容量为  $313 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 2.4 铁基磷化物电极材料

区别于铁基氧化物材料在嵌锂过程中形成离子绝缘体  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $433 \text{ K}$ ,  $5 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 铁基磷化物材料与锂反应生成具有良好离子导电性的  $\text{Li}_3\text{P}$  (室温,  $> 1 \times$



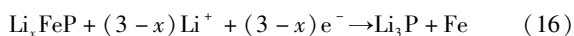
$10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 其有利于更好地分散金属纳米颗粒和维持电极材料的电化学反应活性。同时, 铁基金属磷化物的 Fe—P 在 3p 和 3d 轨道拥有一对未成键的孤对电子, 可以极大地提升铁基磷化物的局域电荷密度, 使其具有更好的电子导电性。其次, 在 FeP 单元晶胞内, Fe—P 键长在  $2.186 \sim 2.447 \text{ \AA}$  之间, 有利于  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  在 FeP 晶体中的迁移, 改善了 FeP 离子电导率并在一定程度上

减小了体积变化, 使其成为最具潜力的 LIBs 和 SIBs 负极材料<sup>[46-55]</sup>。但是仍然存在一些阻碍其实际应用的问题, 如充放电期间材料的体积变化和低电子导电性<sup>[46-55]</sup>。因此, 开发过渡金属磷化物作为二次电池电极材料并探明其存储机制是一项意义重大的研究工作, 已报道的铁基磷化物材料电化学性能如表 4 所示<sup>[46-55]</sup>。FeP 储锂过程如式 (15) 和 (16) 所示<sup>[46-55]</sup>:

表 4 已报道的铁基磷化物材料的电化学性能对比

Table 4 Electrochemical performance comparison of iron-based phosphide for LIBs and SIBs

Iron-based phosphide	Current density/ $(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	Specific capacity/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	Cycle number/(cycles)	Application fields	Ref.
FeP@C	500	610	400	LIBs	[46]
FeP/GO	100	830	100	LIBs	[47]
FeP@CNT	500	718	670	LIBs	[48]
H-FeP@C@GR	500	542	300	LIBs	[49]
	100	446	250	SIBs	[49]
FeP@C/rGO	1000	618	100	LIBs	[50]
FeP-NA	2000	220	5000	SIBs	[51]
YS-FeP@C	1000	413	600	LIBs	[52]
FeP@C	5000	360	3000	LIBs	[53]
N-FeP@C	30	480	200	LIBs	[54]
$\text{FeP}_x\text{@P}$	2000	418.2	1600	LIBs	[55]



湖南大学李轩科教授和韩飞教授以通过水热法生长的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米片为前驱体, 并在其表面均匀包覆无定型炭层, 最后通过气相磷化技术得到多孔 FeP@C 纳米片复合材料<sup>[46]</sup>。该复合材料具有良好的二维纳米片层结构, 且结合了表面碳包覆和内部介孔结构的优势, 获得了兼具优异循环稳定性及大功率密度的锂离子电池材料, 即在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 经过 400 次循环, 其可逆容量始终保持在  $610 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右, 且在  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的大电流密度下, 可逆容量为  $347 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

作者课题组通过原位刻蚀/沉积和气相磷化的方法在碳布上成功合成了 FeP@C 纳米管阵列 (图 6)<sup>[48]</sup>。这种 FeP@C 纳米管阵列能有效缓冲材料在充放电过程中产生的体积膨胀, 同时外部包覆的碳壳层能有效提高材料的导电性, 阻止活性颗粒的团聚。该纳米管阵列结构的 FeP@C 复合材料具有优异的倍率性能和循环性能, 即在  $0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.3, 2.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下能够分别保持 945, 871, 815, 762, 717, 657  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量; 在  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 270 次后, 容量并未发生明显衰减; 在  $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 1000 次后, 材料的容量仍保持在  $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右。其

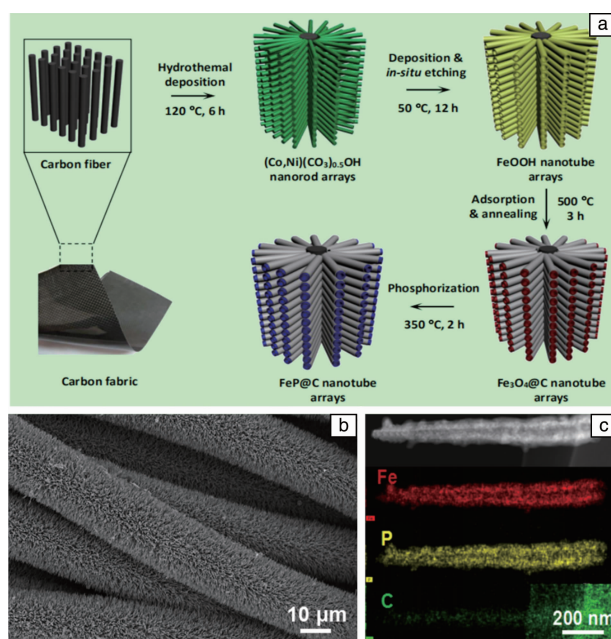


图 6 FeP@C 纳米管阵列<sup>[48]</sup>: (a) 制备流程图, (b) SEM 照片, (c) 高角环形暗场 TEM 照片和相应的 EDX 元素面扫

Fig. 6 FeP@C nano tube arrays<sup>[48]</sup>: (a) schematic illustration of the preparation process, (b) SEM image, (c) high angle annular dark-field TEM image and corresponding EDX mapping images of Fe, P, and C elements



优异的电化学性能得益于材料特殊的中空管状结构及碳包覆层：中空的管状结构具有较大的比表面积，有利于电解液的渗透；管状结构为锂离子的传输提供了大量的传输通道；碳包覆层有效缓解了充放电过程中由于活性颗粒 FeP 的体积膨胀和团聚所带来的影响。

西北大学王惠教授团队通过水热、石墨烯复合结合磷化的方法，得到了双碳修饰的 H-FeP@C@GR 复合材料<sup>[49]</sup>。该复合材料的导电性得到了明显的提升，在锂、钠离子电池中都展现了优异的倍率性能和稳定的循环性能。南洋理工大学黄一中教授团队通过 MOFs 衍生的方法，制备了多传输通道的八面体 FeP@C/rGO 负极材料<sup>[50]</sup>。这种 MOFs 衍生的 FeP 材料在  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下，循环 500 圈后，还能保持  $497 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量，每圈的容量损失只有 0.04%。电子科技大学孙旭平教授团队在碳布上生长了 FeP 纳米棒阵列<sup>[51]</sup>，将其作为钠离子电池负极材料，在  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 100

圈后，还能保持  $548 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量，容量保持率为 99.8%。可见，纳米阵列薄膜能够有效缓冲钠离子脱嵌产生的体积变化，改善 FeP 材料的循环性能<sup>[51]</sup>。中国科技大学杨晴教授团队制备了碳包覆的 FeP@C 纳米棒，其在  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下循环 200 次后，拥有  $480 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量，但倍率性能依然有待提升<sup>[54]</sup>。与其他铁基氧化物和铁基硫化物材料相比，铁基磷化物材料具有较低的充放电平台，若其电化学性能能进一步改善，将具有十分光明的应用前景。

## 2.5 铁基氟化物电极材料

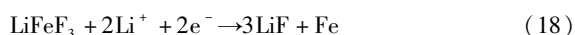
铁基氟化物材料能够通过多步电化学反应转移多个电子，因而具有比较高的能量密度<sup>[56-60]</sup>。铁基氟化物材料包括  $\text{FeF}_2$ 、 $\text{FeF}_3$  及其含结晶水化合物。 $\text{FeF}_3$  由于相对较高的理论比容量 ( $\sim 712 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和较高的工作电压，已经在锂离子电池和钠离子电池的正极材料应用方面引起了研究者的广泛兴趣<sup>[59-64]</sup>，已报道的铁基氟化物材料电化学性能如表 5 所示<sup>[56-72]</sup>。 $\text{FeF}_3$  储锂过程如式 (17) 和 (18)

表 5 已报道的铁基氟化物材料的电化学性能对比

Table 5 Electrochemical performance comparison of iron-based fluoride for LIBs and SIBs

Iron-based fluoride	Current density/ $(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	Specific capacity/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	Cycle number/(cycles)	Application fields	Ref.
$\text{FeF}_3\text{-C}$	100	550	400	LIBs	[56]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O/MWCNTs}$	237	56.9	100	SIBs	[58]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	20	166.9	100	LIBs	[59]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O/C}$	237	104.8	40	SIBs	[60]
	237	228.5	50	LIBs	[60]
$\text{FeF}_3/\text{graphene}$	71.1	115.8	50	SIBs	[61]
Co-doped $\text{FeF}_3/\text{C}$	237	151.7	100	LIBs	[62]
$\text{AlPO}_4\text{-coated FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O/C}$	20	211	80	SIBs	[63]
$\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O/C}$	23.7	261.74	50	SIBs	[64]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	400	155	100	SIBs	[65]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	237	100	46	LIBs	[67]
$\text{FeF}_3\text{-graphene}$	47.4	205	30	LIBs	[68]
$\text{FeF}_3/\text{C}$	75	126.7	100	SIBs	[69]
$\text{FeF}_3/\text{C}$	142.4	217.6	100	LIBs	[70]
$\text{FeF}_3/\text{Fe}$	100	70	1000	SIBs	[72]

所示<sup>[59-73]</sup>：



目前，铁基氟化物材料的电化学性能并不好，主要存在以下几个问题<sup>[64-73]</sup>：材料存在电压滞后现象，反应效率低，循环性能不好，存在副反应。因此，开发锂、钠离子电池用的铁基氟化物正极材料，并改善其电化学性能，

也是一项十分有意义的研究工作。

作者课题组制备了  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  的空心微球和石墨烯复合的  $\text{FeF}_3$  材料，并将其作为锂离子电池正极材料，取得了良好的循环性能和倍率性能<sup>[67, 68]</sup>。接着课题组已制备的 Fe-MOFs 纳米棒为前驱体，经过高温碳化氟化反应，成功制备了原位碳复合的无定形  $\text{FeF}_3/\text{C}$  纳米复合正极材料(图 7)<sup>[69]</sup>。将该材料用于钠离子电池，相比于其

它条件合成的金属氟化物材料, MOFs 衍生的  $\text{FeF}_3/\text{C}$  复合材料具有最为优异的电化学性能, 即在低电流密度下具有  $302.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的钠离子存储容量; 在 30, 150, 300, 750,  $1500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 放电比容量分别为 213.1, 146.1, 124.4, 93.4,  $73.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明其具有出色的电池倍率性能; 在  $75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下循环 100 次后, 放电比容量为  $126.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明其循环稳定性保持较好<sup>[69]</sup>。 $\text{FeF}_3/\text{C}$  纳米复合材料的优异电化学特性要归功于其无定形结构和有机配体碳化形成的多孔碳骨架, 有利于离子和电子传输以及电极材料的反应动力学<sup>[69]</sup>。

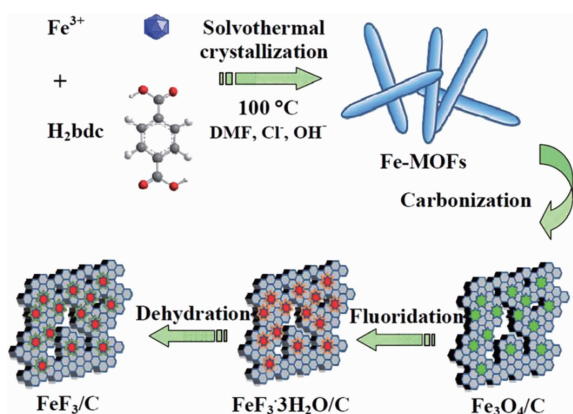


图 7 MOFs 衍生的  $\text{FeF}_3/\text{C}$  复合材料的制备示意图<sup>[69]</sup>

Fig. 7 Schematic illustration of the fabrication process of MOFs-derived  $\text{FeF}_3/\text{C}$  composite<sup>[69]</sup>

Gleb Yushin 教授课题组采用静电纺丝结合气相氟化的方法, 制备了无粘结剂的  $\text{FeF}_2/\text{C}$  纳米线复合材料<sup>[57]</sup>。在  $4.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 LiFSI/DME 高浓度电解液和  $1.0 \sim 4.0 \text{ V}$  的电压区间内, 该复合材料展现出了良好的循环性能, 在  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 循环 400 次后, 依然有超过  $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量, 几乎没有容量的损失。北京理工大学吴川教授和白莹教授课题组制备了单晶的  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  材料<sup>[59]</sup>。该材料在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 循环 100 次后, 能保持有  $166.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量; 在  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 仍能超过  $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。通过相关的表征和理论计算证明, 该材料在制备过程中沿  $[110]$  晶带轴方向生长, 具有更多裸露的 (002) 晶面<sup>[59]</sup>, 这种结构有利于锂离子的传输。为了更适合钠离子电池应用, 北京航空航天大学张瑜教授团队制备了  $\text{FeF}_2\text{-RGO}$  材料, 进一步通过电化激活, 得到了  $\text{FeF}_3\text{-Fe-RGO}$  复合材料<sup>[73]</sup>。在  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 该复合材料依然能保持有  $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的储钠比容量。

湘潭大学王先友教授课题组在铁基氟化物这方面也做

了很多研究。其课题组设计了  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{MWCNTs}$  和  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  电极材料, 使得材料的电化学性能得到了明显的改善<sup>[58, 60]</sup>。他们也尝试了用掺杂和表面修饰的方法, 分别制备了  $\text{AlPO}_4$  包覆的  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  微球和 Ti 掺杂的  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ , 材料电化学性能也得到了相应的改善<sup>[63, 64]</sup>。天津大学封伟教授课题组通过  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  前驱体转化得到  $\text{FeF}_3$  材料, 并使得制备的材料保持在较小的尺寸, 材料的可逆容量和倍率性能也得到了很大的提升<sup>[71]</sup>。通过  $\text{FeF}_3$  纳米颗粒紧密地与导电碳复合, 提高材料导电性的同时可以有效缓解活性物质颗粒的体积变化和团聚现象, 从而提升材料的电化学性能。

## 2.6 其他铁基电极材料

其他铁基材料有磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 和普鲁士蓝衍生物等。 $\text{LiFePO}_4$  具有较高、较平稳的电压平台, 是一类合适的锂离子电池正极材料<sup>[74-76]</sup>。研究者们通过控制材料的生长和微观结构来提高其循环性能和倍率性能<sup>[74-76]</sup>。橄榄石型  $\text{NaFePO}_4$  也具有类似的电化学性能, 但其热力学稳定相是磷铁钠矿相, 不具有电化学活性, 所以难以直接制备具有电化学活性的橄榄石型  $\text{NaFePO}_4$  电极材料。应用于钠离子电池电极材料的铁基磷酸盐材料还有待进一步发展和研究<sup>[77]</sup>。

普鲁士蓝衍生物结构具有高度的可逆性, 因此这类材料的循环稳定性十分出色, 电压平台也在  $3.0 \text{ V}$  左右。单从电化学性能的角度看, 普鲁士蓝衍生物是一类非常合适的钠离子电池正极材料<sup>[78, 79]</sup>。郭玉国教授课题组制备的  $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}$  正极材料, 其可逆储钠容量约为  $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量稳定性好, 在  $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 循环 150 次, 库伦效率接近  $100\%$ <sup>[79]</sup>。曹余良教授课题组也制备了纳米尺寸的  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{C}$  复合材料, 该材料具有稳定的循环性能和良好的倍率性能<sup>[79]</sup>。

## 3 结 语

铁基材料具有原材料资源丰富、价格低廉、安全性高等优点, 是一类具有良好应用前景的电极材料。近年来, 由于新电池体系的发展, 不少转换反应的铁基电极材料也被逐渐用于新型的钾离子电池体系, 如  $\text{FeS}_2 @ \text{C}$ 、 $\text{rGO} @ \text{p-FeS}_2 @ \text{C}$ 、 $\text{FeS}_2 @ \text{RGO}$ 、核壳结构的  $\text{FeS}_2 @ \text{C}$  和  $\text{FeP} @ \text{C}$  等, 均表现出不错的电化学性能<sup>[80-85]</sup>。作者课题组和其他研究者们从结构设计的角度制备了一系列具有微纳结构的铁基功能材料, 使铁基材料的循环性能和倍率性能得到了明显的改善。一些新 MOFs 衍生的方法也被用于铁基材料的合成, 有机官能团在后续处理过程中将铁基纳米单元原位包覆, 均能够明显提升材

料的循环性能和倍率性能。从应用的角度出发,一些铁基材料的首次库伦效率和电化学性能还有待进一步的改善和更加深入的研究。纳米结构的设计和与碳材料复合依然是改善材料电化学性能的主流方式。随着科学技术的进步和制备手段的不断突破,铁基材料的优势也将进一步展现出来。

## 参考文献 References

- [1] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2011, 4(9): 3243–3262.
- [2] KUBOTA K, DAHBI M, HOSAKA T, *et al.* The Chemical Record[J], 2018, 18(4): 459–479.
- [3] TIAN L, ZOU H, FU J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2010, 20(4): 617–623.
- [4] XU X, JI S, GU M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(37): 20957–20964.
- [5] XU X, LIU J, HU R, *et al.* Chemistry A European Journal[J], 2017, 23(22): 5198–5204.
- [6] LI L, KOVALCHUK A, FEI H, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(14): 1500171.
- [7] HE C, WU S, ZHAO N, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(5): 4459–4469.
- [8] MA F X, HU H, WU H B, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(27): 4097–4101.
- [9] CHO J S, HONG Y J, KANG Y C. ACS Nano[J], 2015, 9(4): 4026–4035.
- [10] XU X, CAO R, JEONG S, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(9): 4988–4991.
- [11] CHEN M, LIU J, CHAO D, *et al.* Nano Energy[J], 2014, 9: 364–372.
- [12] ZHANG L, WU H B, LOU X W. Advanced Energy Materials[J], 2014, 4(4): 1300958.
- [13] WU H B, CHEN J S, HNG H H, *et al.* Nanoscale[J], 2012, 4(8): 2526–2542.
- [14] ZHANG N, HAN X, LIU Y, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(5): 1401123.
- [15] JIANG T, BU F, FENG X, *et al.* ACS Nano[J], 2017, 11(5): 5140–5147.
- [16] LIU J, XU X, HU R, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(13): 1600256.
- [17] YU L, LIU J, XU X, *et al.* ACS Nano[J], 2017, 11(5): 5120–5129.
- [18] XU Q T, LI J C, XUE H G, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 396: 675–682.
- [19] JIN A, KIM M J, LEE K S, *et al.* Nano Research[J], 2019, 12(3): 695–700.
- [20] ZHU Y, FAN X, SUO L, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10(1): 1529–1538.
- [21] SHAO M, CHENG Y, ZHANG T, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(39): 33097–33104.
- [22] LIU J, WEN Y, WANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(34): 6025–6030.
- [23] XU X, LIU J, LIU Z, *et al.* ACS Nano[J], 2017, 11(9): 9033–9040.
- [24] ZHANG K, PARK M, ZHOU L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(41): 12822–12826.
- [25] LIU Z, LU T, SONG T, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2017, 10(7): 1576–1580.
- [26] HU Z, ZHU Z, CHENG F, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2015, 8(4): 1309–1316.
- [27] CHEN Y, HU X, EVANKO B, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 46: 117–127.
- [28] XU Y, LI W, ZHANG F, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(10): 3697–3703.
- [29] CHEN S, FAN L, XU L, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2017, 8: 20–27.
- [30] XU X, LIU Z, JI S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 359: 765–774.
- [31] WEI X, TANG C, AN Q, *et al.* Nano Research[J], 2017, 10(9): 3202–3211.
- [32] ZHANG K, HU Z, LIU X, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(21): 3305–3309.
- [33] KONG F, LV L, GU Y, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2019, 54(5): 4225–4235.
- [34] PARK J S, JEONG S Y, JEON K M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 339: 97–107.
- [35] TANG Y, ZHAO Z, HAO X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7: 4469–4479.
- [36] LI D, ZHOU J, CHEN X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(26): 22841–22850.
- [37] GE P, HOU H, LI S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(30): 1801765.
- [38] CHOI J H, PARK S K, KANG Y C. Small[J], 2019, 15(2): 1803043.
- [39] FAN H, YU H, ZHANG Y, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2018, 10: 48–55.
- [40] PARK G D, KANG Y C. Nanoscale[J], 2018, 10(17): 8125–8132.
- [41] JIANG T, BU F, LIU B, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2017, 41(12): 5121–5124.
- [42] WAN M, ZENG R, CHEN K, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2018, 10: 114–121.
- [43] YING T, GU Y, CHEN X, *et al.* Science Advances[J], 2016, 2(2): e1501283.
- [44] XU X, LIU J, LIU J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(16): 1707573.
- [45] LV C, LIU H, LI D, *et al.* Carbon[J], 2019, 143: 106–115.
- [46] HAN F, ZHANG C, YANG J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(33): 12781–12789.
- [47] GAO M, LIU X, YANG H, *et al.* Science China Chemistry[J], 2018,

- 61(9): 1151–1158.
- [48] XU X, LIU J, LIU Z, *et al.* *Small*[J], 2018, 14(30): 1800793.
- [49] WANG X, CHEN K, WANG G, *et al.* *ACS Nano*[J], 2017, 11(11): 11602–11616.
- [50] ZHU P, ZHANG Z, HAO S, *et al.* *Carbon*[J], 2018, 139: 477–485.
- [51] WANG Y, WU C, WU Z, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2018, 54(67): 9341–9344.
- [52] WANG Q, WANG B, ZHANG Z, *et al.* *Inorganic Chemistry Frontiers* [J], 2018, 5(10): 2605–2614.
- [53] ZHANG X, OUYANG W, ZHU G, *et al.* *Carbon*[J], 2019, 143: 116–124.
- [54] JIANG J, WANG C, LIANG J, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2015, 44(22): 10297–10303.
- [55] LI Z, YIN L. *Energy Storage Materials*[J], 2018, 14: 367–375.
- [56] FU W, ZHAO E, SUN Z, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(32): 1801711.
- [57] YANG Z, ZHAO S, PAN Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(3): 3142–3151.
- [58] WEI S, WANG X, LIU M, *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2018, 27(2): 573–581.
- [59] CHEN G, ZHOU X, BAI Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 56: 884–892.
- [60] WEI S, WANG X, JIANG M, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 689: 945–951.
- [61] SHEN Y, WANG X, HU H, *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(48): 38277–38282.
- [62] LIU L, ZHOU M, YI L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(34): 17539–17550.
- [63] LIU M, WANG X, ZHANG R, *et al.* *Journal of Energy Storage*[J], 2018, 18: 103–111.
- [64] WEI S, WANG X, YU R, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 702: 372–380.
- [65] LIU M, LIU L, HU H, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* [J], 2018, 1(12): 7153–7163.
- [66] KIM S W, SEO D H, GWON H, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2010, 22(46): 5260–5264.
- [67] LIU J, LIU W, JI S, *et al.* *Chemistry A European Journal*[J], 2014, 20(19): 5815–5820.
- [68] LIU J, WAN Y, LIU W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(6): 1969–1975.
- [69] ZHANG L, JI S, YU L, *et al.* *RSC Advances* [J], 2017, 7(39): 24004–24010.
- [70] FAN X, ZHU Y, LUO C, *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10(5): 5567–5577.
- [71] LI Y, YAO F, CAO Y, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 253: 545–553.
- [72] LIU L, GUO H, ZHOU M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 238: 501–515.
- [73] MA D, WANG H, LI Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2014, 10: 295–304.
- [74] LI Z, PENG Z, ZHANG H, *et al.* *Nano Letters*[J], 2016, 16(1): 795–799.
- [75] NISHIMURA S I, KOBAYASHI G, OHYAMA K, *et al.* *Nature Materials*[J], 2008, 7(9): 707–711.
- [76] ZHU Y, XU Y, LIU Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(2): 780–787.
- [77] FERNÁNDEZ R A, SAUREL D, ACEBEDO B, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 291: 40–45.
- [78] YOU Y, WU X L, YIN Y X, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7(5): 1643–1647.
- [79] QIAN J, ZHOU M, CAO Y, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2012, 2(4): 410–414.
- [80] CHEN C, YANG Y, TANG X, *et al.* *Small* [J], 2019, 15(10): 1804740.
- [81] YAO Q, ZHANG J, SHI X, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 307: 118–128.
- [82] XIE J, ZHU Y, ZHUANG N, *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10(36): 17092–17098.
- [83] ZHAO Y, ZHU J, ONG S J H, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2018, 8(36): 1802565.
- [84] YANG F, GAO H, HAO J, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2019: 1808291.
- [85] KIM H, KIM J C, BIANCHINI M, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2018, 8(9): 1702384.

(编辑 费蒙飞 惠 琼)



特约撰稿人 刘 军

刘 军: 华南理工大学教授, 博士生导师, 中组部“青年千人”计划入选者。2010 年博士毕业于大连理工大学, 2011~2015 年在澳大利亚、德国马普学会固体研究所从事锂/钠离子电池、固态电池等新型储能材料的博士后研究工作, 在 *J Am Chem Soc*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Energy & Environ Sci* 等期刊发表论文 100 余篇, 被引用 6460 次, H 指数 46。