

蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{N}$ 掺杂碳纳米笼 正极材料的构筑及其电化学性能

程 节, 周 月, 罗薪涛, 高美婷, 骆思妃,
蔡丹敏, 吴雪垠, 朱立才, 袁中直

(华南师范大学 化学学院, 广州 510006)

摘 要: $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 具有理论容量和电压高的特点, 但其导电性差、氧化还原反应过程中体积变化严重导致电化学循环性能不佳, 应用受到限制。本研究采用多巴胺自组装包覆纳米立方 Fe_2O_3 颗粒, 再经过碳化、HCl 刻蚀和 HF 氟化的策略, 合成了由 N 掺杂石墨烯外壳和纳米立方 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 内核所构成的蛋黄壳结构复合材料 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$, 粒径约 250 nm, 碳壳厚度为 30–40 nm。 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$ 在 0.2C (1C=237 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下充放电初始容量为 208 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 圈之后容量仍然有 173 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 每圈容量衰减率仅为 0.3%; 而纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 初始容量只有 112 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 圈之后只有 95 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$ 的循环性能明显优于 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 同时 0.1C~1C 充放电结果表明其倍率性能也明显优于 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。这是因为该策略制备的 N 掺杂石墨烯外壳提供了良好的电子/离子输运性能, 同时碳壳可缓冲和抑制内核 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的体积变化, 其空隙体积对电解液的储液保液性能缩短了离子迁移距离, 提升了 Li^+ 迁移速率, 从而得到了比文献报道更好的电化学性能。

关 键 词: 锂离子电池; 电极材料; 氟化铁; 蛋黄壳结构

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)03-0299-07

Construction and Electrochemical Properties of Yolk-shell Structured $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{N}$ -doped Graphene Nanoboxes

CHENG Jie, ZHOU Yue, LUO Xintao, GAO Meiting, LUO Sifei,
CAI Danmin, WU Xueyin, ZHU Licai, YUAN Zhongzhi

(School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ possesses the characteristics of high theoretical capacity and high voltage, but its electrochemical cycling performance is unsatisfactory due to its poor conductivity and serious volume change during redox reaction, resulting in limited application. In this study, by using the strategies of dopamine self-assembly coating, carbonization, HCl etching and HF fluorination, the yolk-shell structured composite $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{carbon nanoboxes}$ ($\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$) composed of N-doped graphene shell and nanocube $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ core was synthesized. Its particle size is about 250 nm and thickness of carbon shell is 30–40 nm. $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$ displays an initial charge-discharge capacity of 208 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of 0.2C (1C=237 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$). After 50 cycles, the capacity

收稿日期: 2023-07-11; 收到修改稿日期: 2023-09-01; 网络出版日期: 2023-09-12

作者简介: 程 节(1998–), 女, 硕士研究生. E-mail: 15007936259@163.com

CHENG Jie (1998–), female, Master candidate. E-mail: 15007936259@163.com

通信作者: 袁中直, 教授. E-mail: yuanzz@scnu.edu.cn

YUAN Zhongzhi, professor. E-mail: yuanzz@scnu.edu.cn

remains $173 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and the capacity attenuation rate per cycle is only 0.3%. In comparison, the initial capacity of bare $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ is $112 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and after 50 cycles, only $95 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ reserves, indicating superior cycle performance of $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$. Furthermore, charging and discharging results at 0.1C – 1C show that the rate performance is also significantly better than bare $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. It's due to that N-doped graphene shell prepared by this strategy provides good electron/ion transport performance. At the same time, the carbon shell can not only buffer and inhibit the volume change of the core $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, but also shorten the ion migration distance and improve the Li^+ migration rate on the electrolyte storage and retention performance of the electrolyte. As a result, the electrochemical performances are better than those of previous literature.

Key words: lithium ion battery; cathode material; iron fluoride; yolk-shell structure

锂离子电池已得到广泛应用,但追求更高比能量的锂离子电池体系的研究并没有停止,特别是新型正极材料的研究。应用于便携式电子设备的 LiCoO_2 的理论容量是 $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,完全去锂化需要 5 V (vs Li) 的电压,但是目前还难以建立实用的 5 V 高电压的电池材料体系;用于储能和动力电池体系的磷酸铁锂(LiFePO_4)理论容量为 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,三元 NCM(Ni , Co , Mn)材料的理论容量为 $270\sim 285 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以锂离子嵌入/脱出机理进行能量转化的材料遇到了比能量天花板,下一代锂离子正极材料研发正向着高电压、多电子、相转化机理方向发展^[1-2],过渡金属氟化物就是属于这类能量转化材料,特别是 FeF_3 ^[3],其原料易得、放电电压高、 3 e^- 转化的理论容量达 $712 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,具有广阔的应用前景。

过渡金属 Fe 具有强的配位性,可以产生很多不同类型的配合物,形成的 FeF_3 也具有多种不同晶型结构。其中在 $2.0\sim 4.5 \text{ V}$ (vs Li^+/Li) 电压范围的 1 e^- 循环时,据报道^[4]电化学性能最好的是含有少量结晶水的 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。但是 F 元素的强电负性使 F-Fe 的化学键很强,难以打破,不仅 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的电子/离子导电性差,而且在充放电循环反应过程中体积变化较大,易导致颗粒粉化失效。为了改善这种情况,研究人员提出了各种策略,归纳起来可以概括为:(1) FeF_3 活性物质纳米化^[5-6],缩短离子传导距离;(2)通过导电炭材料复合 FeF_3 纳米颗粒^[7-9]形成核壳结构,同时实现电子导电与体积缓冲,例如用反胶束软模板法^[10]或中空炭黑灌浆法^[11]制备 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$,采用石墨烯等高导电材料与 FeF_3 活性物质构筑具有 3D 孔隙结构的复合材料^[12-13],普鲁士蓝作为 Fe/C 源高温裂解后再氟化制备 FeF_3/C 复合材料^[14]。特别是当复合的炭材料中掺杂氮时,产生的晶格缺陷可以进一步提高导电性,例如 Zhang 等^[15]制备了氮掺杂碳纳米片与 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$

纳米颗粒的复合材料 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNS}$ 表现出更好的电化学性能。

鉴于纳米化 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 较容易制备^[16-17],基于上述电化学性能改善策略,本研究开发了一种新的工作思路,即采用同时含有 C 、 N 元素且易于形成氮掺杂石墨烯碳层的多巴胺为原料,通过多巴胺自组装包覆立方体 Fe_2O_3 纳米颗粒,然后经过高温碳化、酸蚀得到前驱体氧化铁@碳氮纳米笼($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNBs}$),最后以 NH_4HF_2 作为氟源加热裂解产生 HF 气体,进行绿色无污染的气相氟化,从而构筑具有蛋黄壳结构的氟化铁@碳氮纳米笼正极复合材料($\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$),在提高离子/电子导电性的同时,碳纳米笼对 $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的体积变化起到缓冲作用,可以防止充放电过程中的粉化,从而提高电化学循环性能。

1 实验方法

1.1 蛋黄壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNBs}$ 前驱体的合成

将 51.4 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,上海麦克林生化科技股份有限公司)与 100 mL 去离子水(自制)混合,得到棕色溶液, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌后加入 100 mL $5.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (AR,天津致远化学试剂有限公司)溶液。将所得溶液转移到反应釜中,在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 d ,最后过滤并洗涤,得到纳米 Fe_2O_3 立方体。

先将 400 mg Fe_2O_3 纳米立方体分散到 500 mL $1\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三羟甲基氨基甲烷(tris)缓冲液中超声分散 0.5 h 。然后在上述溶液中加入 0.2 g 盐酸多巴胺(AR,阿拉丁股份有限公司),搅拌 10 h 离心收集产物,分别用去离子水和无水乙醇(AR,天津致远化学试剂有限公司)洗涤 3 次,在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干过夜,得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PDA}$ 。将 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PDA}$ 在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 Ar 气氛中碳化 2 h ,升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,得到核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 纳米立方体。再将 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 分散到

$4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中搅拌 1 h, 部分蚀刻 Fe_2O_3 核, 经漂洗和离心脱水并在 70°C 干燥 8 h 后收集得到蛋黄壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNBs}$ 前驱体材料。

1.2 蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 的合成

将 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNBs}$ 用滤纸包裹放置于 NH_4HF_2 (AR, 广州化学试剂厂) 和 NaH_2PO_4 (AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司) 混合物的上方, 装入高压反应釜聚四氟乙烯内胆, 在 190°C 烘箱中放置 10 h。待冷却至室温后, 放入管式炉内在 N_2 保护下 210°C 煅烧 10 h 得到黑色粉末, 即蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 。

用同样方法对纳米立方体 Fe_2O_3 进行氟化, 得到纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 作为对比。

1.3 材料表征

通过 X 射线衍射仪 (Riaku Ultima IV) 以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源测试材料 X 射线衍射 (XRD) 图谱。采用透射电镜 (TEM, JEM-1400 PLUS 120 kV) 观察材料的形貌。使用 Netzsch TG209 在恒定的氧气氛围下进行热重 (TG) 分析。通过 AXIS SUPRA 分析材料的 X 射线光电子能谱 (XPS)。用 LabRAM HR 拉曼光谱仪, 在 514.5 nm 氩离子激光光源下测试材料的 Raman 光谱图。使用 ASAP-2020 Plus 比表面积分析仪 (麦克仪器公司) 测试材料的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布。

1.4 材料的电化学性能测试

按照活性物质 (如 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 或 Fe_2O_3) : 黏结剂聚偏氟乙烯 (PVdF) : 导电碳黑 = 8 : 1 : 1 的质量比

放入玛瑙研钵中, 加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 研磨 30~60 min 得到浆料, 均匀涂覆在铝箔集流体上, 真空干燥后压制成极片。在充满 Ar 气的手套箱内 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{O}_2 < 0.1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$), 以制得的极片为正极, 金属锂 (贝诺特电池材料有限公司) 为负极, 采用聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔膜 (UBE, 日本) 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯溶液 (体积比 1 : 1 : 1) 电解液 (东莞杉杉电池材料有限公司) 组装成 CR2032 扣式电池。采用新威 (Neware) 测试系统测量扣式电池的充放电曲线, 使用 CHI 660D 电化学工作站测试电池的循环伏安 (CV) 曲线和电化学阻抗谱 (EIS)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 的结构与形貌

图 1 为通过多巴胺自组装包覆的方法合成蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 复合材料的制备流程图。制得前驱体 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNBs}$ 的 XRD 谱图如图 2(a), 在 $2\theta = 18.4^\circ$ 、 30.2° 、 35.6° 、 43.2° 、 56.1° 、 62.9° 处有明显的衍射峰, 分别对应 Fe_2O_3 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(510)、(440) 晶面, 与 Fe_2O_3 晶体的标准卡片一致, 说明 Fe_2O_3 结晶较好。图 2(b) 是 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 和 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图, 都在 $2\theta = 13.7^\circ$ 、 23.6° 、 27.8° 、 28.0° 、 49.1° 、 56.7° 处有明显的衍射峰, 与 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 晶体的标准卡片一致, 说明二者结晶均较好^[18]。

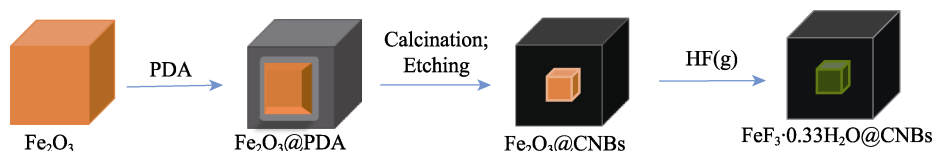


图 1 蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 复合材料的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration on $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ preparation

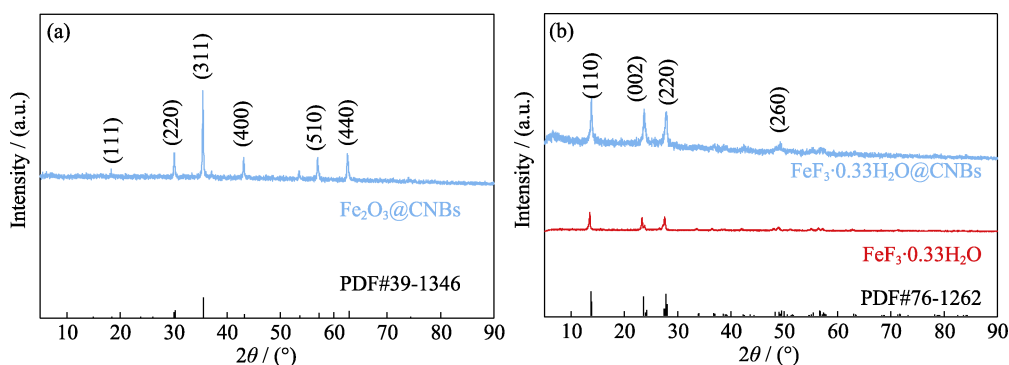


图 2 (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNB}$, (b) $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNB}$ 和 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNB}$, (b) $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNB}$ and $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ “外壳”的组成和结构对复合材料的导电性和稳定性有很大影响。Raman 光谱图(图 3(a))中, 其在 1601 和 1361 cm^{-1} 处有两个波峰分别对应代表碳材料石墨化程度的 G 带和代表碳材料缺陷结构的 D 带。D 带与 G 带强度比为 0.84 , 表明 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 中碳的石墨化程度较高, 结合碳壳厚度为 $30\sim 40\text{ nm}$, 可以认为该碳壳具有石墨烯结构特征, 从而更好地改善复合材料的导电性^[19]。通过 TG 曲线(图 3(b))及 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 在 O_2 氛围下生成 Fe_2O_3 、碳转换为 CO_2 的转化关系, 计算 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 中 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 76.1% 。

通过 XPS 谱图(图 4)研究复合材料元素组成及价键状态。图 4(a)XPS 总谱图显示元素组成为 Fe、F、C、O 和 N。图 4(b)为高分辨率 Fe2p XPS 谱图, 在 728.1 和 713.8 eV 处的两个特征峰分别对应 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$, 说明 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 中 Fe 以 +3 价

形式存在。图 4(c)为 F1s XPS 谱图, 在 684.9 eV 处的特征峰对应 Fe-F 键^[20-21]。图 4(d)是 C1s XPS 谱图, 在 284.6 eV 的特征峰对应 $\text{sp}^2\text{ C}=\text{C}$, 进一步说明 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 中碳壳具有石墨烯特征, 与 Raman 分析结果一致; 285.3 、 286.3 和 289.5 eV 处的特征峰对应 C-N、C-O 和 C=O。图 4(e)为 N1s XPS 谱图, 在 399.4 和 401.8 eV 处的两个特征峰分别对应吡啶 N 和石墨 N, 证明 PDA 炭化后形成了 N 掺杂的石墨烯外壳^[20]。

图 5(a, b)为 Fe_2O_3 纳米立方体的 TEM 照片, 其大小均匀、分散较好, 粒径 $300\sim 400\text{ nm}$, 包覆了以多巴胺为碳源的碳层后形成明显的核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 纳米立方体, 如图 5(c, d)。经盐酸蚀刻空化和氟化后得到 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ (图 5(e, f)), 粒径 250 nm 左右(说明酸蚀和氟化后粒径缩小), 碳氮外壳厚度为 $30\sim 40\text{ nm}$ 。由于结晶度高, 碳外壳很完整, N_2 吸脱附测试(图 S1)显示其 BET 比表面积不

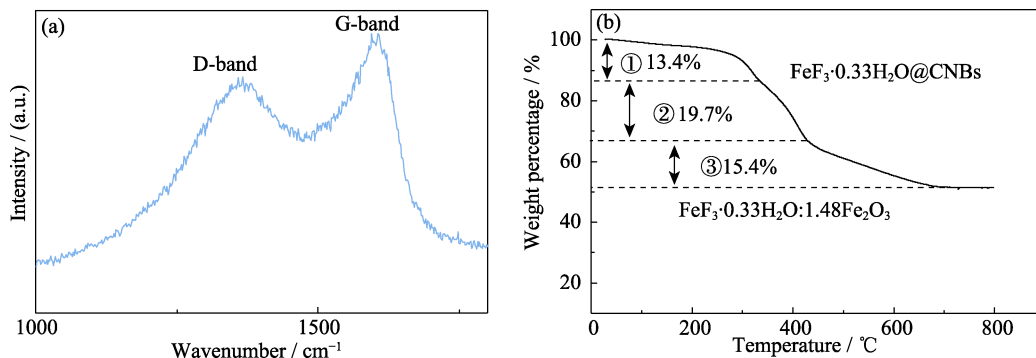


图 3 蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNB}$ 材料的(a)Raman 光谱图和(b)热重曲线

Fig. 3 (a) Raman spectrum and (b) TG curve of yolk-shell $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNB}$

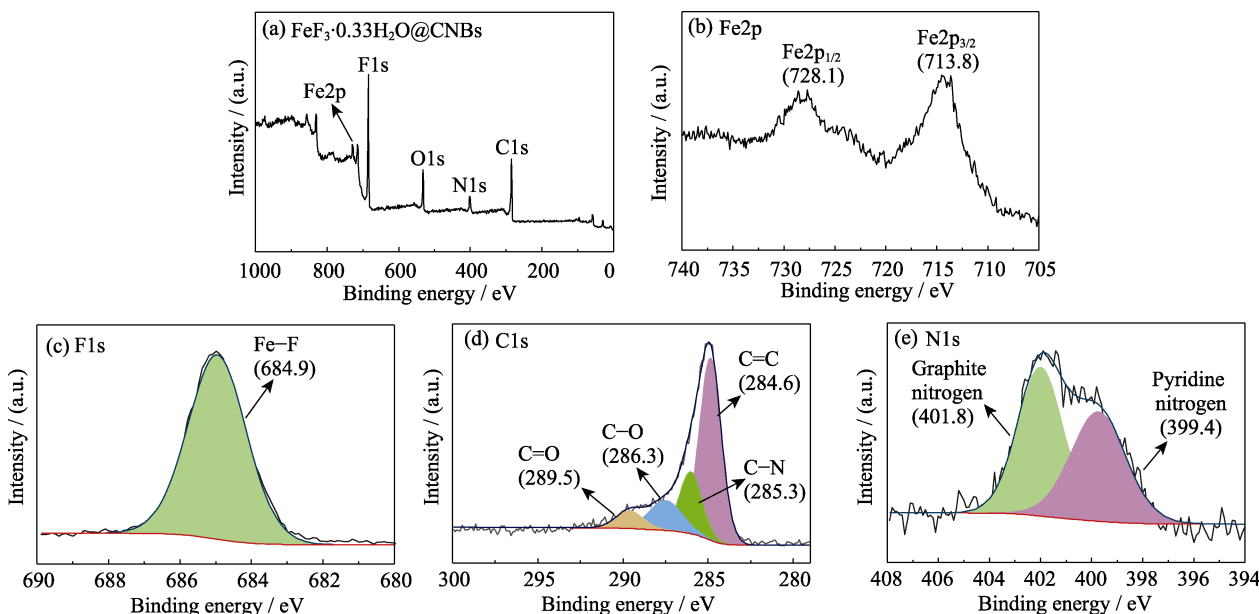


图 4 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 的(a)XPS 总谱图, 以及高分辨(b)Fe2p, (c) F1s, (d)C1s, (e)N1s XPS 谱图

Fig. 4 (a) XPS survey spectrum and high-resolution (b) Fe2p, (c) F1s, (d) C1s, (e) N1s XPS spectra of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$

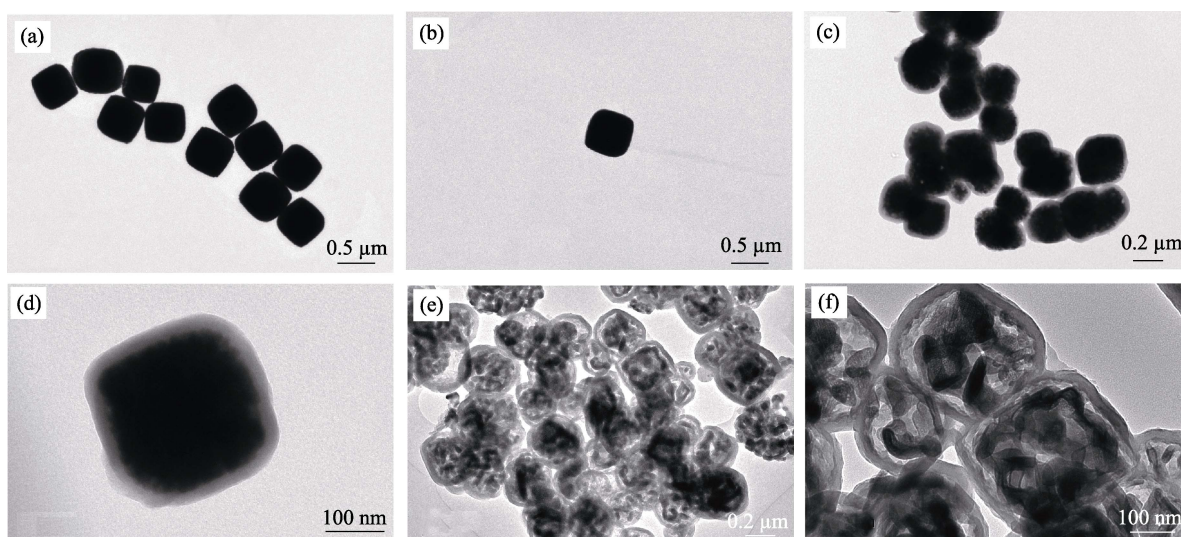


图5 (a, b) Fe_2O_3 纳米立方体, (c, d)核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 以及(e, f)蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of (a, b) cubic Fe_2O_3 nano-particle, (c, d) core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ and (e, f) yolk-shell $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNB}$

大, 约为 $7.77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相应的颗粒孔径约为 15.31 nm 。这种蛋黄壳结构一方面可以储存电解液, 有利于 Li^+ 离子扩散与输运; 另一方面还可以给 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 活性材料在反应过程中的体积膨胀预留一定缓冲空间。也有报道^[22]认为一定程度上抑制活性材料的体积膨胀有利于结构稳定, 改善 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的循环性能。较高石墨化程度的外层碳壳可以改善材料的导电性, 并且 N 掺杂造成的结构缺陷能提供更多的反应位点, 进一步提升 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 材料的反应活性, 整体上改善电化学性能。

2.2 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 的电化学性能

图6是室温下 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 在 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线, 在 3.1 和 2.8 V 处有明显的氧化/还原反应特征峰, 多次扫描的曲线高度重合, 说明 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 材料的氧化/还原反应具有很好的可逆性。但是在 4.25 V 出现了一个小的氧化峰, 可能是残存水分的氧化峰(少量水分被密封于“碳壳”中难以烘干)。根据文献^[23]以及 H_2O 氧化的标准电位, 在锂离子电池电解液中 H_2O 的氧化电位是 4.25 V , 与图6“小峰”电位一致。在第1个循环该氧化峰最强, 在随后的循环中逐渐弱化, 也说明残余的水分逐渐减少。

前驱体 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNBs}$ 的充放电性能如图 S2。 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 的充放电曲线如图 7(a), 其初始充放电容量分别为 210 和 $208 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 2.7 V 附近呈现倾斜放电平台, 这主要是 Li^+ 插入 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 纳米晶形成的 $\text{LiFeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 发生 1 e^- 放电, 与之前的报道结果一致^[24-25]。

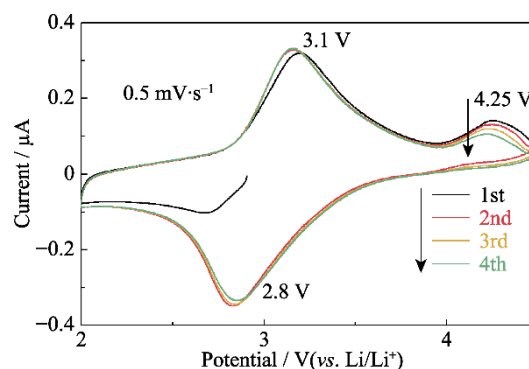


图6 $\text{Li}/\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 电池的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of $\text{Li}/\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ cell

图 7(b)显示纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的初始放电容量约 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 。这说明构筑的氮掺杂石墨烯外壳降低了 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的极化, 有利于提高其实际放电容量。图 7(c)是两种电池的循环性能曲线, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 循环 50 圈后放电容量为 $173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 每圈容量衰减率仅为 0.3% , 库仑效率都在 98% 以上, 具有较好的循环可逆性。而纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 在 50 圈后容量仅为 $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在图 7(c)中 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 循环容量衰减的斜率比纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 略大, 这可能是因为碳壳中的水分杂质难以清除造成的。图 7(d)是 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 与 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的倍率性能对比, 前者也明显优于后者。在 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 、 1C 倍率下 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 对应的比容量分别为 214 、 174 、 156 和 $136 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 当倍率回到 0.1C 时仍可以达到 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与相关文献报道比较(表 S1), 本研究制备的 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 电化学性能表现优异。

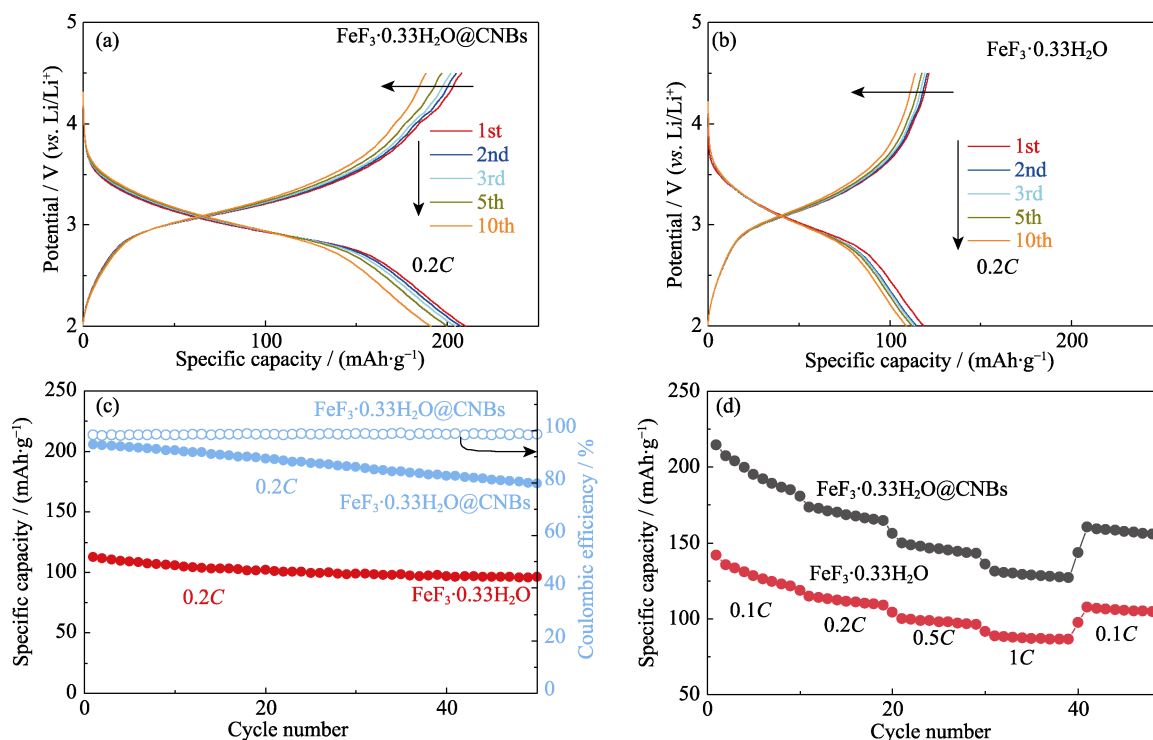


图 7 FeF₃·0.33H₂O@CNBs 和纯 FeF₃·0.33H₂O 作为正极材料的锂离子电池的电化学性能
Fig. 7 Electrochemical performances of FeF₃·0.33H₂O@CNBs and bare FeF₃·0.33H₂O as cathodes of lithium ion cell
(a) Voltage-capacity curves of FeF₃·0.33H₂O@CNBs at 0.2C; (b) Voltage-capacity curves of bare FeF₃·0.33H₂O at 0.2C;
(c) Cycling and (d) rate performances of FeF₃·0.33H₂O@CNBs and bare FeF₃·0.33H₂O. Colorful figures are available on website

图 8(a)是 FeF₃·0.33H₂O@CNBs 和纯 FeF₃·0.33H₂O 的 Nyquist 曲线及其等效电路。R_{ct} 为活性物质和电解质之间“电荷转移电阻”，对应半圆的直径，CPE1 是模拟非理想双层电容行为的等效电路元件。W_o 代表 Warburg 开路电阻，在低频区也代表电极的离子扩散阻抗。R_s 为等效串联电阻，其数值对应高频区与坐标轴相交的截距。两种电极均表现出半圆形电荷转移电阻特征，可计算出 FeF₃·0.33H₂O@CNBs 和纯 FeF₃·0.33H₂O 的 R_{ct} 分别为 46.0 和 112.6 Ω，说明 FeF₃·0.33H₂O@CNBs 的碳氮外壳大幅降低了 FeF₃·0.33H₂O 的电荷转移电阻。图 8(b)是 ω^{-1/2} 和

Z'(ω = 2πf)之间的拟合直线，其斜率标记为 σ，用于方程式(1)。

通过方程式 (1) 可以定量计算 Li⁺ 在 FeF₃·0.33H₂O @CNBs 和纯 FeF₃·0.33H₂O 中的扩散系数 D，进而确定其对 Li⁺ 迁移速率的影响。

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2} \quad (1)$$

其中，R 为气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)，T 为绝对温度(298 K)，A 是电极材料的表面积(cm²)，n 为电极反应中每个分子的电子转移数，F 是法拉第常数(9.6×10⁴ C·mol⁻¹)，Li⁺ 的摩尔浓度为 c，计算结果如表 S2。

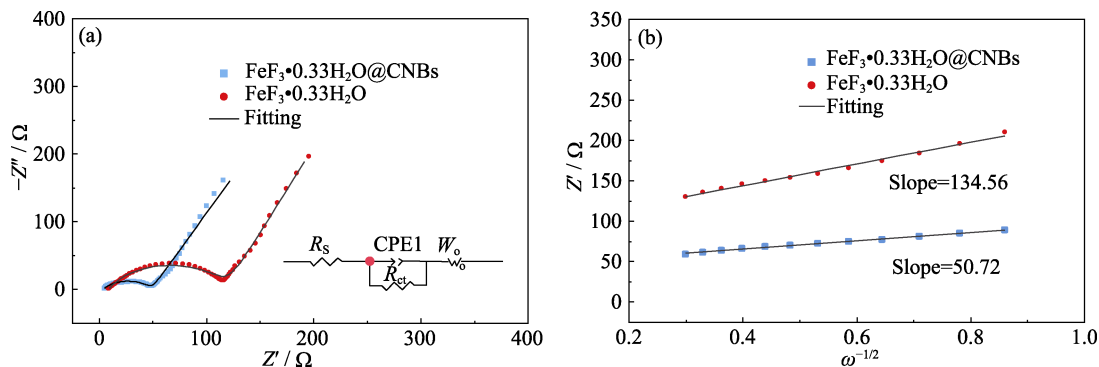


图 8 FeF₃·0.33H₂O@CNBs 和纯 FeF₃·0.33H₂O 电极的电化学阻抗
Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of FeF₃·0.33H₂O@CNBs and bare FeF₃·0.33H₂O
(a) Nyquist plots; (b) Relationship between Z' and ω^{-1/2} in low-frequency region

$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 和纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 Li^+ 扩散系数分别是 1.84×10^{-14} 和 $2.74 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。离子输运性能提升的主要原因是: (1) 碳氮外壳良好的导电性以及 N 掺杂构筑的结构缺陷, 有利于 Li^+ 迁移; (2) 蛋黄壳结构中的空隙体积可以储存丰富的电解液, 为 Li^+ 迁移提供良好的条件; (3) 纳米化 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 颗粒让离子与电子的迁移速度更快, 进而降低电子的转移阻力, 有利于锂离子迁移。

3 结论

改善 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 电化学性能的策略主要有纳米化以及与导电材料复合, 其中以构筑蛋黄壳结构复合材料的效果较为显著。本研究采用同时含有 C、N 元素的多巴胺包覆纳米立方 Fe_2O_3 , 构筑了新颖的蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 作为前驱体, 制备方法简单易行, 合成材料的粒径为 250 nm, 外层 N 掺杂的碳壳厚度 30~40 nm, 在 0.2C 倍率下首圈放电容量为 $208 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环容量衰减率仅为每圈 0.3%。 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 和纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 Li^+ 扩散系数分别是 1.84×10^{-14} 和 $2.74 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 电荷转移电阻分别为 46.0 和 112.6 Ω 。通过这些策略制备 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$, 有效提升了 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的电化学性能。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230312> 查看。

参考文献:

- [1] DUFFNER F, KRONMEYER N, TUBKE J, *et al.* Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. *Nature Energy*, 2021, **6**(2): 123.
- [2] MANTHIRAM A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 2020, **11**: 1550.
- [3] SUN L D, LI Y, FENG W. Metal fluoride cathode materials for lithium rechargeable batteries: focus on iron fluorides. *Small Methods*, 2023, **7**: 202201152.
- [4] 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. *Journal of Power Sources*, 2013, **238**: 501.
- [5] XIAO A W, LEE H J, CAPONE I, *et al.* Understanding the conversion mechanism and performance of monodisperse FeF_2 nanocrystal cathodes. *Nature Materials*, 2020, **644**(2): 644.
- [6] LI C, GU L, TSUKIMOTO S, *et al.* Low-temperature ionic-liquid-based synthesis of nanostructured iron-based fluoride cathodes for lithium batteries. *Advanced Materials*, 2010, **22**(33): 3650.
- [7] TAN J, LIU J, HU H, *et al.* Iron fluoride with excellent cycle performance synthesized by solvothermal method as cathodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **251**: 75.
- [8] 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. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(10): A1318.
- [9] ZENG C, CHEN F, YE Q, *et al.* Facile preparation of hierarchical micro-nano $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ by a one-pot method with dual surfactants. *Nanotechnology*, 2021, **32**(15): 155402.
- [10] LIN J, CHEN S, ZHU L, *et al.* Soft-template fabrication of hierarchical nanoparticle iron fluoride as high-capacity cathode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2020, **364**: 137293.
- [11] SHI Q, ZHOU Y, CHENG J, *et al.* Turning carbon black into hollow carbon nanospheres to encapsulate Fe_2O_3 as high-performance lithium-ion batteries anode. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **332**: 111681.
- [12] CHEN S, LIN J, SHI Q, *et al.* Nanoscale iron fluoride supported by three-dimensional porous graphene as long-life cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, **167**: 080506.
- [13] ZHOU Y, CHENG J, WU X, *et al.* Octahedral $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ nanocrystalline fixed on carbon fibers as the cathode of lithium-ion battery based on the “gravel and glue” strategy. *Electrochimica Acta*, 2022, **435**: 141363.
- [14] WANG Y, XIE K, ZHU Y, *et al.* Prussian blue microcubes-derived FeF_3 cathodes for high-energy and ultra-stable lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2023, **577**: 233234.
- [15] ZHANG L, YU L, LI O L, *et al.* $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{carbon}$ nanosheets with honeycomb architectures for high-capacity lithium-ion cathode storage by enhanced pseudocapacitance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(30): 16370.
- [16] CHEN S, SHI Q, LIN J, *et al.* Growth behavior and influence factors of three-dimensional hierarchical flower-like $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. *CrystEngComm*, 2020, **22**(33): 5550.
- [17] ZHOU H, SUN H, WANG T, *et al.* Low temperature nanotailoring of hydrated compound by alcohols: $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as an example. preparation of nanosized $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ cathode material for Li-ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 2019, **58**: 6765.
- [18] MURATA Y, MINAMI R, TAKADA S, *et al.* A fundamental study on carbon composites of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as open-framework cathode materials for calcium-ion batteries. *AIP Conference Proceedings*, 2017, **1807**: 020005.
- [19] PACHFULE P, SHINDE D, MAJUMDER M, *et al.* Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework. *Nature Chemistry*, 2016, **8**(7): 718.
- [20] WANG J, HU Q, HU W, *et al.* Preparation of hollow core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{nitrogen-doped carbon}$ nanocomposites for lithium-ion batteries. *Molecules*, 2022, **27**(2): 396.
- [21] YANG F, GAO H, HAO J, *et al.* Yolk-shell structured $\text{FeP}@\text{C}$ nanoboxes as advanced anode materials for rechargeable lithium-/potassium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(16): 1808291.
- [22] LIAN P, ZHU X, LIANG S, *et al.* High reversible capacity of $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(12): 4532.
- [23] MANTIA F L, HUGGINS R A, CUI Y. Oxidation processes on conducting carbon additives for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, **43**: 1.
- [24] LI J, FU L, ZHU J, *et al.* Improved electrochemical performance of FeF_3 by inlaying in a nitrogen-doped carbon matrix. *ChemElectroChem*, 2019, **6**(20): 5203.
- [25] QIU D, FU L, ZHAN C, *et al.* Seeding iron trifluoride nanoparticles on reduced graphite oxide for lithium-ion batteries with enhanced loading and stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(35): 29505.

补充材料:

蛋黄壳结构 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{N}$ 掺杂碳纳米笼 正极材料的构筑及其电化学性能

程 节, 周 月, 罗薪涛, 高美婷, 骆思妃,
蔡丹敏, 吴雪垠, 朱立才, 袁中直

(华南师范大学 化学学院, 广州 510006)

S1 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$ 复合材料的 比表面积

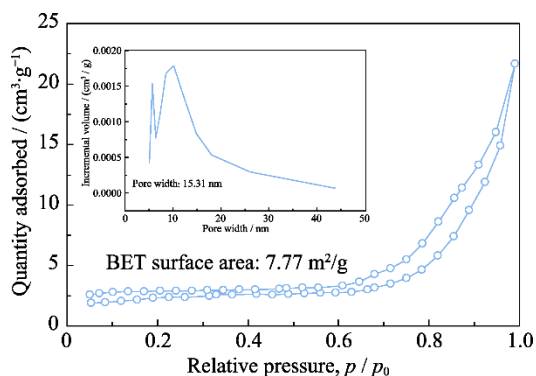


图 S1 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$ 复合材料的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布图

Fig. S1 N_2 adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distribution of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O} @ \text{CNBs}$

S2 前驱体 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNBs}$ 的电化学 性能

图 S2(a)是 $\text{Li}/\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNBs}$ 电池在 0.1C 电流密度下的充放电曲线(电压范围 $0.01 \sim 3.00\text{ V}$), 电池的首圈放电比容量为 $1979.2\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 2 圈放电比容量为 $1005.2\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 2 圈容量大幅度衰减的原因可能是在反应过程中形成了固体电解质界面膜(SEI)以及电解质发生了不可逆分解。循环性能在第 2 圈以后趋于稳定, 曲线重合度较好。图 S2(b)是 $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNBs}$ 在 0.5C 的电流密度下循环时的容量衰减曲线以及对应的库仑效率, $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNBs}$ 在循环 50 圈之后容量仍然保持到 $626.0\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与文献^[1]相比表现出优异的循环性能。同时还观察到 50 圈循环过程中比容量有上升趋势, 这是因为电解质的电化学降解可逆生成了类聚合物薄膜以及电化学活化过程, 从而加快锂离子在电池内的迁移速度, 导致上述现象^[2-3]。

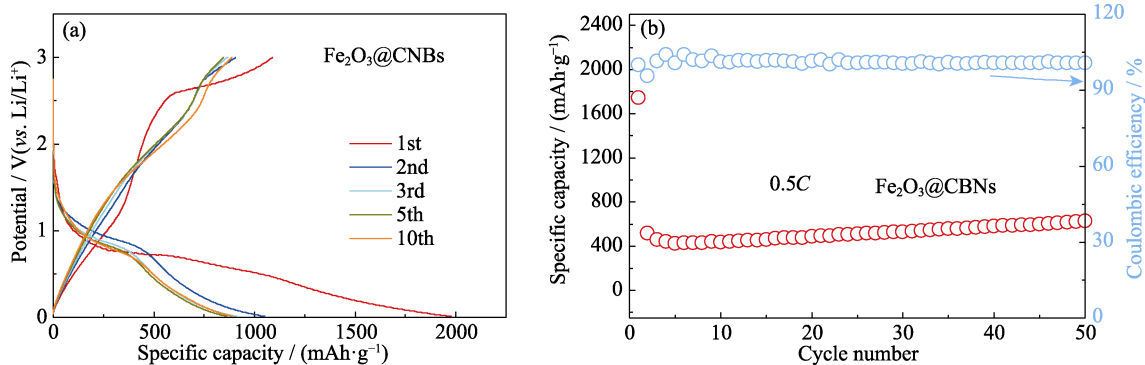


图 S2 $\text{Li}/\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNBs}$ 电池的电化学性能

Fig. S2 Electrochemical performance of the $\text{Li}/\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNBs}$ cell
(a) Voltage-capacity curves at 0.1C ; (b) Cycling performance at 0.5C

表 S1 本工作与文献报道 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 类正极材料的性能对比

Table S1 Performance comparison of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ based cathode materials of lithium ion battery in this work and literature

Material	Particle size	Voltage range/V	Discharge density	Initial discharge capacity/(mAh·g ⁻¹)	(Reversible capacity/(mAh·g ⁻¹))/cycle number	Ref.
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$	250 nm	2.0–4.5	0.2C	208	173.4/50	This work
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	1–1.7 μm	2.0–4.5	1C	187.1	172.3/50	[4]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNHs}$	80–100 nm	1.5–4.5	1C	155	154/50	[5]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{MWCNTs}$	30 nm	2.0–4.3	0.1C	186	116/50	[6]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{rGO}$	400 nm	2.0–4.5	0.1C	205	183.8/60	[7]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	1–5 μm	1.5–4.5	1C	276.4	193.5/50	[8]
Co/Ni dual-doped $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	200 nm	1.5–4.5	5C	200.1	177.8/400	[9]
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{rGO}$	150 nm	1.8–4.5	0.5C	208.3	133.1/100	[3]

表 S2 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ 和纯 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 Li^+ 扩散系数

Table S2 Li-ion diffusion coefficients of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$ and bare $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{\text{Li}^+}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}@\text{CNBs}$	3.39	46.0	1.84×10^{-14}
$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	8.78	112.6	2.74×10^{-15}

参考文献:

[1] SHI Q, ZHOU Y, CHENG J, *et al.* Turning carbon black into hollow carbon nanospheres to encapsulate Fe_2O_3 as high-performance lithium-ion batteries anode. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **332**: 111681.

[2] LI J, FU L, ZHU J, *et al.* Improved electrochemical performance of FeF_3 by inlaying in a nitrogen-doped carbon matrix. *ChemElectroChem*, 2019, **6(20)**: 5203.

[3] QIU D, FU L, ZHAN C, *et al.* Seeding iron trifluoride nanoparticles on reduced graphite oxide for lithium-ion batteries with enhanced loading and stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(35)**: 29505.

[4] BAI Y, ZHOU X, ZHAN C, *et al.* 3D hierarchical nano-flake/micro-flower iron fluoride with hydration water induced tunnels for secondary lithium battery cathodes. *Nano Energy*, 2017, **32**: 10.

[5] FAN L, LI B, ZHANG N, *et al.* Carbon nanohorns carried iron fluoride nanocomposite with ultrahigh rate lithium ion storage properties. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 12154.

[6] MURATA Y, MINAMI R, TAKADA S, *et al.* A fundamental study on carbon composites of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as open-framework cathode materials for calcium-ion batteries. *AIP Conference Proceedings*, 2017, **1807**: 020005.

[7] CHEN S, LIN J, SHI Q, *et al.* Nanoscale iron fluoride supported by three-dimensional porous graphene as long-life cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, **167**: 080506.

[8] WEI S, WANG X, JIANG M, *et al.* The $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposite with open mesoporous structure as high-capacity cathode material for lithium/sodium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **689**: 945.

[9] LIU M, CHEN B, WU T, *et al.* rGO-encapsulated Co/Ni dual-doped $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles enabling a high-rate and long-life iron (III) fluoride-lithium battery. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **451**: 13877.