低温熔融盐合成富磷相 CuP_2 纳米材料及其储锂应用

余学斌

复旦大学材料科学系, 上海 200433

Synthesis of Phosphorous Rich CuP_2 Nanostructure in Low Temperature Molten Salt and Its Lithium Storage Application

Xuebin Yu

Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China.

Email: yuxuebin@fudan.edu.cn.

Published online: December 16, 2019.

蜂巢状 $\text{CuP}_2\text{@C}$ 的合成示意图。

纳米过渡金属磷化物(MP_x , $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$, 等)在电催化, 光催化, 超级电容器以及锂离子电池等领域具有很大的应用前景¹⁻³。在储锂应用中, 过渡金属磷化物的理论容量与磷的含量成正比, 因此富磷的过渡金属磷化物最具吸引力。但目前富磷 MP_x 的合成比较困难, 往往需要特殊的合成条件。例如, 以正三辛基磷和 CuCl_2 为反应原料合成 CuP_2 纳米线, 需要利用超临界流体-液体-固体方法, 在 410°C 和 10.2 MPa 的高温高压下反应⁴; 而以红磷作为磷源, 需要更高的温度合成富磷相过渡金属磷化物⁵⁻⁷, 并且该方法较难制备纯的富磷相产物。

针对上述问题, 最近北京大学李星国教授和郑捷副教授课题组开发了一种低温磷化方法, 在 300°C 的 ZnCl_2 熔融盐中, 利用 Mg 还原 PCl_3 实现磷化。研究人员以MOFs衍生的 Cu@C 为起始原料, 合成了具有蜂巢状特殊结构的 $\text{CuP}_2\text{@C}$ 材料, 相关成果近期发表在*Angewandte Chemie International*

*Edition*上⁸。

低温熔融盐提供了特殊的反应环境。研究表明, 真正起还原作用的是 ZnCl_2 被 Mg 还原产生的高活性 Zn(0) 物种, 熔融盐中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(0)}$ 的可逆转化可以实现了电子在熔融盐中的均匀分布, 将 PCl_3 还原成高活性的 P 物种实现磷化。上述特点使得固相反应物无需均匀混合, 亦能实现高效的完全磷化。另外一个有趣的现象是熔融盐中发生了反常的 Zn^{2+} 氧化 Cu 的现象, 导致了 Cu 的溶解和迁移, 从而形成了独特的蜂巢状结构。这一现象可能与 Zn 和 Cu 在高浓度 Cl^- 熔融盐中的稳定性相关, 值得进一步深入研究。

制备得到的蜂巢状 $\text{CuP}_2\text{@C}$ 具有优异的储锂性能, 在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下表现出 $1146\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量, 远高于寡磷的过渡金属磷化物, 充分体现了富磷相在储锂中的优势; 此外蜂巢状的特殊结构有利于 Li^+ 和电子的快速传输, 因此 $\text{CuP}_2\text{@C}$ 表现出良好的循环稳定性, 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下, 经

过600次循环以后, 容量仍然稳定在720 mAh·g⁻¹, 且仍然保持蜂巢状的结构。

该工作发展了一种新型富磷相MP_x的合成方法, 证明了富磷相MP_x在锂离子电池中应用的优势, 同时表明低温熔融盐这一特殊反应介质在无机纳米材料合成中具有巨大的潜力。该系列工作得到了科技部国家重点研发计划和国家自然科学基金委的经费支持。

References

- (1) Xu, X.; Liu, J.; Liu, Z.; Wang, Z.; Hu, R.; Liu, J.; Ouyang, L.; Zhu, M. *Small* **2018**, 14, 1800793. doi: 10.1002/sml.201800793
- (2) Sun, H.; Xu, X.; Yan, Z.; Chen, X.; Cheng, F.; Weiss, P. S.; Chen, J. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 8539. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03627.
- (3) Yang, Y.; Zhong, Y.; Shi, Q.; Wang, Z.; Sun, K.; Wang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15549. doi: 10.1002/anie.201808311
- (4) Li, G. A.; Wang, C. Y.; Chang, W. C.; Tuan, H. Y. *ACS Nano* **2016**, 10, 8632. doi: 10.1021/acsnano.6b03954
- (5) Lou, P.; Cui, Z.; Jia, Z.; Sun, J.; Tan, Y.; Guo, X. *ACS Nano* **2017**, 11, 3705. doi: 10.1021/acsnano.6b08223
- (6) Zhang, Y.; Wang, G.; Wang, L.; Tang, L.; Zhu, M.; Wu, C.; Dou, S. X.; Wu, M. *Nano Lett.* **2019**, 19, 2575. doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00342
- (7) Chen, X.; Qiu, J.; Wang, Y.; Huang, F.; Peng, J.; Li, J.; Zhai, M. *Electrochim. Acta* **2018**, 259, 321. doi: 10.1016/j.electacta.2017.10.186
- (8) Liu, Z.; Yang, S.; Sun, B.; Yang, P.; Zheng, J.; Li, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 1975. doi: 10.1002/anie.201910474