化学反应和结晶控制的电化学储能电极材料

陈昆峰, 薛冬峰*

中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

* E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn

收稿日期: 2014-09-15; 接受日期: 2014-10-24

国家杰出青年科学基金(批准号: 51125009)、国家自然科学基金(批准号: 50872016, 20973033)、国家自然科学基金创新研究群体(批准号: 21221061)和中国科学院百人计划资助项目

摘要 电化学储能材料的微结构、尺寸、形貌等特征直接影响着电化学储能设备的性能, 例如能量密度、功率密度、寿命等。因此, 合成高电化学活性的电极材料是储能设备性能的重要制约因素。在电极材料的合成过程中, 化学反应是材料合成的第一个步骤, 然后经过结晶过程最终得到电极材料。通过控制化学反应和结晶过程, 可以得到具有不同活性的电极材料。电极材料制备过程中的化学反应以及电能储存过程中的电化学反应都是本文要研究的问题。虽然在材料合成方面取得了巨大的进步, 能够合成各种不同形貌、结构和性能的电极材料, 但是对化学反应如何控制材料的结晶、结晶过程如何影响材料的电化学性能以及电极材料和电化学活性的对应关系, 依然缺少深入的理解。本文通过研究反应控制的结晶过程以及结晶影响的电化学性能, 揭示化学反应-结晶、结晶-电化学性能和化学反应-电化学性能的关系, 以及提高储能材料综合性能的途径。

关键词

化学反应
结晶
材料合成
电化学储能
锂离子电池
超级电容器

1 引言

由于化石燃料等传统能源的枯竭, 在现代生活中, 电能存储变得越来越重要, 例如日常使用的手机、笔记本、移动电源等。电池和电化学电容器是两种重要的电化学能量储存设备^[1,2]。然而, 为了满足更高的使用要求, 需要电能储存设备具有更大的容量、更长的循环寿命、更快的充放电速度^[3,4]。锂离子电池和电化学电容器的性能主要受正负极电极材料的制约。高活性电极材料通常需要满足以下条件: 可逆容量高、结构稳定、锂离子扩散速度快、寿命长、安全性高、成本低以及环境负影响小等^[1~4]。材料的结构、形貌和尺寸都会影响材料性能的发挥, 而不同

的合成方法也会影响材料的以上性质^[1,5]。虽然材料的合成取得了长足的进步, 能够可控地合成各种纳米结构的材料, 但是可控地合成具有特殊性能材料还面临着很多难题。人们需要用系统的眼光来审视材料合成和材料电化学性能之间的关系, 系统研究材料从制备到性能应用包括多个学科的知识: 化学、化学工程、电化学、材料科学等。

对于技术应用和科学研究来说, 合成特殊形态的微/纳米晶是一个长期的目标。详细了解材料生长机理和形貌控制过程是预测和控制晶体生长的关键。虽然人们合成了各种形貌的材料, 但是缺乏对不同形态之间相互关系的理解, 特别是当化学反应包含在其中, 由于缺乏合成中间过程变化的信息, 使得材

引用格式: 陈昆峰, 薛冬峰. 化学反应和结晶控制的电化学储能电极材料. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 36–49

Chen K F, Xue D F. Chemical reaction and crystallization control on electrode materials for electrochemical energy storage (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 36–49, doi: 10.1360/N092014-00329

料合成的过程类似一个黑箱^[6,7]. 目前反应控制生长方法已被用来合成高质量的纳米晶胶体, 人们也开始研究化学反应和结晶生长的关系^[8]. 为了了解化学反应和结晶生长的关系, 需要系统地研究各种反应试剂的化学作用. 在材料的合成阶段, 化学反应起着重要的作用; 在储能材料应用中, 材料的电化学反应是决定材料性能的关键. 因此, 人们设计从“化学反应”到“电化学反应”的研究思路, 通过设计最开始的化学反应来达到控制最终电化学性能的目的, 从而可以直接设计材料的电化学性能. 在此, 本文论述这种研究方案的可行性以及综述一些最新的研究进展, 探讨未来的研究思路 and 方向.

2 化学和电化学反应基础

在材料合成过程中, 人们也会遇到各种氧化还原反应. 如何通过利用这些氧化还原反应来控制材料的合成是材料学家面临的一个难题. 根据已有的电化学知识, 可以通过控制材料合成中的氧化还原反应来得到具有特殊结构的材料. 在电化学中, Nernst 方程可以用来计算氧化还原反应中电极上的电极电势. Nernst 方程的用途: 离子浓度改变对电极电势的影响, 离子浓度改变对氧化还原反应方向的影响以及 pH 值对氧化还原反应的影响(E-pH 图)^[9,10].

在等温等压条件下, 体系 Gibbs 自由能的变化等于对外所做的电功, 那么该体系由化学能转变为电能的最高限度可表示为

$$\Delta_r G_m = -zFE_{MF}, \quad (1)$$

其中 z 表示在氧化还原过程中转移的电子数, 法拉第常数 $F=96485.3 \text{ C mol}^{-1}=96485.3 \text{ J V}^{-1}$, E_{MF} 是电池电动势.

在标准状态下, (1)式还可以表示为

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE_{MF}^\ominus. \quad (2)$$

由 Van't Hoff 定温方程式可得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B (\alpha_B)^{\nu_B}. \quad (3)$$

由方程(1)~(3)可以得出电池反应的 Nernst 方程

$$E_{MF} = E_{MF}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B (\alpha_B)^{\nu_B}. \quad (4)$$

电极反应的 Nernst 方程因此可以表示为

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\alpha_{ox})^{\nu_{ox}}}{(\alpha_{red})^{\nu_{red}}}, \quad (5)$$

其中, 电极电势 E 单位为 V, 理想气体常数 $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T 是电极反应的温度、单位是 K, α 是氧化型或还原型物质的活度. 从电极反应的 Nernst 方程可以看出, 电极电势的大小不仅取决于电极的性质, 还与温度和溶液中离子的浓度、气体的分压有关.

通常, 化学反应的标准平衡常数可以表示为

$$K^\ominus(T) = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(T) / RT], \quad (6)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T).$$

当电池反应达到平衡时, $\Delta_r G_m=0$, $E=0$, 由(2)和(6)式可得

$$\ln K^\ominus = \frac{zFE_{MF}^\ominus}{RT}. \quad (7)$$

人们利用(7)式可以将氧化还原反应的平衡常数和电动势关联起来, 从而可以计算氧化还原反应进行的限度. 氧化还原反应的平衡常数只与标准电动势有关, 与物质浓度无关. 电动势越大, 氧化还原反应的平衡常数越大, 正反应有可能进行的越完全. (7)式对合成材料也有很重要的作用. 例如, 在合成金属铜材料过程中, 可以利用 Zn 置换 Cu^{2+} 的反应来得到纳米结构的铜枝晶^[11].

根据标准电极电势 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7626 \text{ V}$ 以及(7)式可以计算得到反应(8)的平衡常数是 1.8×10^{37} , 平衡常数越大, 反应(8)进行得越完全, 则 Cu^{2+} 可以被 Zn 完全置换得到 Cu. 因此, 可以利用该氧化还原反应合成金属铜材料. 在反应过程中, 还可以引入额外的氧化还原体系, 来改变合成铜材料的化学反应速率, 从而可以达到控制材料的形貌、尺寸和结构的目的. 通过在反应体系中引入 O_2/OH^- 氧化还原反应, 可以降低 Cu 的生成速率而合成 Cu 的枝晶材料.

难溶化合物、配合物的形成都会引起电极反应中溶液离子浓度的变化, 使电极电势发生变化. 氧化还原物质发生的沉淀反应、水解反应、配位反应以及溶液的 pH 值等都会影响它们的电极电势. 在材料合成中, 控制这些反应的发生可以帮助合成电极材料. 电极电势可以应用到以下方面: 判断氧化剂、还原剂的相对强弱, 判断氧化还原反应进行的方向, 确定氧化还原反应进行的限度以及绘制元素电势图.

除了利用氧化还原反应, 人们还经常利用配位反应、水解反应、沉淀反应、酸碱反应等来合成材料.

由(3)和(6)式可以得到化学反应等温方程式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q, \quad (9)$$

Q 表示反应商, 是一个活度或反应内化学物浓度的函数. 利用该式可以判断化学反应进行的方向. $K^\ominus > Q$, 正向反应; $K^\ominus = Q$, 平衡反应; $K^\ominus < Q$, 反向反应.

在用 CuCl 合成 Cu_2O 的反应中, 可以体现化学反应等温式的重要应用^[12].

因为 CuOH 很不稳定, 生成的 CuOH 会快速转变成 Cu_2O , 因此, 该反应的速率决定步骤是反应(10). 反应(10)的标准常数可表示为

$$K_{\text{Eq.10}}^\ominus = [\text{H}^+][\text{Cl}^-] = \frac{K_w^\ominus K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl})}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuOH})} = 1.72 \times 10^{-7}, \quad (12)$$

其中, $K_w^\ominus = 1 \times 10^{-14}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.72 \times 10^{-7}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuOH}) = 1 \times 10^{-14}$. 在该反应体系中, 通过调节 Cl^- 和 H^+ 的浓度, 可以控制反应(10)进行的方向. 因为 $Q = [\text{Cl}^-][\text{H}^+]$, 控制反应体系的 pH 值和 NaCl 浓度, 可以使 $K^\ominus > Q$, $K^\ominus = Q$ 或者 $K^\ominus < Q$, 从而调节反应进行的方向, 最终

合成了具有超结构的 Cu_2O . 这些结果证明通过化学反应可以控制材料的合成.

3 化学反应控制合成的 Cu 基电极材料

3.1 化学反应控制的 Cu_2O 结晶生长

最近本研究组通过控制 Cu_2O 合成中的化学反应得到了一种新型的 Cu_2O 漏斗立方^[13]. 合成 Cu_2O 漏斗立方的反应体系是硝酸铜-柠檬酸钠- NaOH 水热体系. 随着反应时间增加, Cu_2O 经过不同的中间形貌, 最终形成了漏斗立方结构(图 1(a)).

在这个反应体系中, 可以通过设计配位反应、氧化还原反应和沉淀反应来控制 Cu_2O 的结晶过程. 首先 Cu^{2+} 和柠檬酸根(cit^{3-})形成配合物.

$[\text{Cu}_2\text{cit}_2\text{H}_2]^{4-}$ 配合物的稳定常数 $\lg K_f = 5.87$. 在水热条件下, 柠檬酸根还具有还原剂的作用, 可以把 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ .

图 1 (a) Cu_2O 的扫描电子显微镜(SEM)图和形貌示意图, 随着反应时间增加 Cu_2O 漏斗立方逐渐形成^[13], 标尺是 $1 \mu\text{m}$; (b) 不同 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ 比例条件下, 柠檬酸钠水热体系中化学反应途径以及反应产物形貌和组成变化示意图^[13], x 代表 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ 的比例

因为碱的存在, Cu_2O 会迅速生成 ($K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuOH}) = 1 \times 10^{-14}$). 在 $\text{pH} > 8$ 时, 柠檬酸根的还原电势 $E(\text{ADE}, \text{CO}_2/\text{citrate}) < -0.01 \text{ V}^{[14]}$, 而 Cu_2O 的还原电势 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}) = 0.203 \text{ V}^{[15]}$, 因此, 柠檬酸根可以把 Cu^{2+} 还原成 Cu_2O .

在该反应体系中引入 NaOH , 会产生新的配位反应和沉淀反应.

因为 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 的稳定常数 ($\lg K_f = 18.5$) 大于 $[\text{Cu}_2\text{cit}_2\text{H}_2]^{4-}$ 的稳定常数 ($\lg K_f = 5.87$), 所以在高 pH 条件下, $[\text{Cu}_2\text{cit}_2\text{H}_2]^{4-}$ 配合物会转变为 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 配合物. 同时也会发生生成 CuO 的沉淀反应. 为了控制这些化学反应得到 Cu_2O 漏斗立方, 本文需要研究不同反应时间反应溶液的 pH 和 Cu^{2+} 浓度变化情况, 以及相关的产物形貌和组成. 结果证明在 $\text{Na}_3\text{cit}/\text{Cu}^{2+} > 2$ 且 $1 < \text{NaOH}/\text{Cu}^{2+} < 2$ 时, 才能合成 Cu_2O 漏斗立方.

根据反应式(13)~(17), OH^- 离子可以调节铜的配位反应、铜离子的还原电势、 Cu_2O 沉淀的生成以及 CuO 相的生成. 通过改变 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ 的比例, 首先发生配体交换反应, 然后结晶产物的组成和形貌演变过程都发生了变化(图 1(b)). 通过测量不同 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ 比例下反应溶液的 pH 值变化, 发现 pH 在 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}=1$ 处发生了急剧变化, 这个转折点具有三层含义: 配合物种类的变化; 反应途径改变; 结晶形貌改变. 在高 pH 值下, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子是高度稳定的, 因为其具有稳定的平面四方结构. 因此, 配体交换反应(16)可以在高温下发生.

通过表征不同反应时间阶段得到的产物, 本研究发现, 在 $1.33 < \text{NaOH}/\text{Cu}^{2+} \leq 2.67$ 条件下, 发生了 CuO 到 Cu_2O 的相变过程. 而在 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+} < 1.33$ 时, 没有中间 CuO 相的出现. 中间 CuO 相的形成进一步证明了反应(16)的发生. 化学反应可以由初始反应溶液的 pH 值和反应物比例来确定, 因此提供了一种可预测的方式来设计反应路线控制晶体生长. 柠檬酸钠在该反应体系中具有三重作用: 配体、还原剂和弱碱. $\text{Na}_3\text{cit}/\text{Cu}^{2+}$ 的比例也同样影响产物形貌. 如图 2 所示, $\text{Na}_3\text{cit}/\text{Cu}^{2+}$ 比例小于 1 时, 不能得到 Cu_2O 漏斗立方. 图 2 显示反应产物组成随 $\text{Na}_3\text{cit}/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ 比例的变化情况.

根据配体化学知识, 我们可以改变最初反应溶液的化学反应途径, 从而影响结晶过程(产物组成和形貌). 通过设计的铜离子-柠檬酸盐反应体系, 可以证明化学反应和晶体生长之间关系. 这种通过化学反应控制晶体生长的途径可能进一步使材料生长达到可设计可调控的目标.

人们还可以进一步设计 OH^- 控制化学反应的途径, 进而可以影响 Cu_2O 的结晶过程. 通过控制反应溶液的 pH 值, Cu_2O 的结晶形貌经历从纳米线到纳米颗粒聚集球, 并进一步演变成八面体、截角八面体和立方八面体转变(图 3(a))^[16]. 该反应体系利用化学反应控制 Cu_2O 的结晶过程, 其中涉及到沉淀反应、还原反应和配位反应. 此结晶过程包含两个步骤: 前驱体形成和 Cu_2O 结晶. 首先加入不同浓度的 NaOH , 分

图 2 反应产物组成随 $\text{Na}_3\text{cit}/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}$ 比例变化示意图^[13]

图 3 (a) 反应母液的 pH 值在水热反应前(方块)和反应后(圆点)的变化, 插图显示纳米 Cu_2O 形貌变化的 SEM 图^[16], 比例尺是 200 nm; (b) 不同 NaOH 浓度下反应溶液的变化

别得到 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, 如下列反应式所示.

这些前驱体在淀粉的还原作用下可以得到不同形貌的 Cu_2O . 当加入 NaOH 的浓度小于 0.75 mmol 时, 反应溶液的 $\text{pH} < 7$, 而当 NaOH 的浓度大于 1.5 mmol 时, 溶液的 $\text{pH} > 12$ 并且值变化很小(图 3(a)). 图 3(b)展示不同 NaOH 浓度下反应溶液的情况, 0.25 和 0.5 mmol NaOH 得到的是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 沉淀. 而当 NaOH 浓度大于 1.25 mmol 时, 形成了 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 溶液. 水热反应后, 溶液的 pH 值减小, 也证明了 OH^- 参与了 Cu_2O 的生成(反应(15)).

实验结果表明, 在酸性环境下得到的纳米线其组成包含金属 Cu 组分, 而碱性条件下得到的都是 Cu_2O , 因此, 还原反应能力是受 pH 控制的. 加入 OH^- 调节了还原反应和配位反应, 并最终影响 Cu_2O 的结晶. 高 pH 值提高了淀粉的还原能力和 OH^- 的配位能力. 高 pH 条件下, 淀粉的还原能力强(ΔE 大), 可以快速生成大量 Cu_2O 晶核((7)式), Cu_2O 结晶过饱和度和大, 利于生长 Cu_2O 多面体. 因此, pH 控制的化学反应是一种有效的调节 Cu_2O 结晶过程的方式.

Cu_2O 作为超级电容器的性能可以反映材料的结晶形貌和性能之间的关系. 纳米线、纳米颗粒聚集球、立方八面体和截角八面体的比容量分别为 65.6, 35.6, 40.2 和 30.8 F g^{-1} . 其中, 纳米线表现出增强的电化学性能. 一维纳米结构材料具有比表面积高、电子和离子扩散路径短等特征, 有利于氧化还原反应的快速发生, 因此, 可以提高材料的电化学性能. 另外合成的纳米线中包含金属铜, 可以提高材料的导电性, 进一步增加了电容性能. 而合成的 Cu_2O 球体和多面体, 尺寸大, 表现出较小的电化学性能. 首先通过化学反应控制来合成电极材料, 然后研究其电化学性能, 这为我们设计材料性能提供了一个新的

思路: 从化学反应着手, 设计材料的电化学性能.

软硬酸碱理论是衡量配体与中心阳离子配位能力的重要依据. 本文利用软硬酸碱理论来控制化学反应途径, 并进一步影响 Cu_2O 的结晶方式^[17]. 这种结晶调控方式是一种从下到上的策略, 可以合成具有不同形状的 Cu_2O . Cu^{2+} 是交界酸, Cu^+ 是软酸, 而 OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ac^- , 和 Cl^- 都属于硬碱. 这些阴离子和 Cu^{2+} 具有不同的化学亲和力, 因此, 可以利用它们之间的不同亲和力来控制化学反应途径, 从而可以控制晶体生长过程. 为了证明这些作用, 我们设计了室温肼还原法来合成 Cu_2O .

通过引入不同的金属盐和 NaOH , 可以系统的研究阴离子 OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ac^- , 和 Cl^- 的作用. 在 NaOH 存在条件下, 首先生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 然后 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 被 N_2H_4 还原成 Cu_2O , 得到 Cu_2O 八面体(图 4). 在没有 NaOH 加入的条件下, 含有 SO_4^{2-} , NO_3^- , Ac^- , 和 Cl^- 铜盐得到不同结构的 Cu_2O 球形聚集体, 另外 Cl^- 存在下, 只能得到 CuCl . OH^- 的化学亲和力大于其他阴离子, OH^- 存在条件下, 其他阴离子不能与 Cu^{2+} 发生作用, 所以包含不同铜盐的反应溶液都生成了 Cu_2O 八面体. 而在不存在 OH^- 竞争的条件下, SO_4^{2-} , NO_3^- , Ac^- 和 Cl^- 的不同化学亲和力就能体现出来, 并且影响 Cu_2O 的结晶. 在不同的铜盐溶液中, 可能发生如下反应.

因为 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.72 \times 10^{-7}$, CuCl 沉淀很容易生成. 在没有大量 OH^- 条件下, N_2H_4 与 Cu^{2+} 的还原反应快速发生, 产生大量 Cu_2O 晶核, 为了减小表面能这些晶核聚集成球形聚集体. 在 OH^- 存在条件下, 生

表 1 不同形貌 Cu_2O 的放电比容量^[16]

样品	放电比容量(F g^{-1})		
	1st	3rd	5th
纳米线	57.6	62.9	65.6
纳米颗粒聚集球	32.1	34.0	35.6
立方八面体	35.9	38.2	40.2
截角八面体	26.8	29.4	30.8

图 4 合成 Cu_2O 八面体和球形聚集体的示意图^[17]

成了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中间产物, 降低了 N_2H_4 的还原能力, 减慢了 Cu_2O 的结晶过程, 进而生长热力学稳定的八面体形态. 根据软硬酸碱理论, 由于阴离子的化学亲和力不同 ($\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{Cl}^-$), 产生了两种生长机理, 可分别生长 Cu_2O 球形聚集体和八面体.

Cu_2O 材料可以作为转化型的锂离子电池阳极材料使用, 发生了电化学转化反应^[18].

Cu_2O 电极的首次放电容量分别是 738.9 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 728.3 (CuAc_2), 558.5 (CuSO_4) 和 475.5 (NaOH) mAh g^{-1} . 50 次充放电循环后的容量是 87 (NaOH), 41 (CuSO_4), 43 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 和 32 (CuAc_2) mAh g^{-1} . 电化学测试结果表明, Cu_2O 八面体具有更好的循环稳定性. 球形聚集体包括大量小尺寸的纳米粒子, 因而具有高的初始容量, 而八面体的尺寸可以达到微米级. 在多次充放电循环后, 球形聚集体中的纳米颗粒后, 很容易被破坏, 容量损失, 循环稳定性降低.

N_2H_4 不但可以作为还原剂, 还能作为碱源提供碱性环境.

Ac^- 在溶液中可以发生水解反应产生 Ac^-/HAc , 起到缓冲剂的作用, 可以使化学反应和结晶过程发生在恒定的 pH 值范围. 另外作为一种弱配体, 醋酸根离子中的羧基可以与 Cu^{2+} 形成配合物, 其稳定常数为 $\log K_1 = 2.16$ 和 $\log K_2 = 3.2$ ^[19]. 通过设计 CuAc_2 - N_2H_4 反应体系可以合成 Cu_2O 空心结构(图 5)^[20]. 醋酸铜溶液在加入 N_2H_4 后迅速变为深蓝色溶液(图 6), 证明了 N_2H_4 可以提供充足的 OH^- , 并形成深蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 配离子. 之后迅速发生还原反应生成黄色的 Cu_2O .

Cu^{2+} 和 N_2H_4 之间的化学反应是快速的, 当溶液颜色从淡蓝色到深蓝色再到黄绿色的变化时间小于 1 s. 溶液的颜色变成橙色的时间也只有 2 s, 此时已经生成了大量的 Cu_2O 纳米颗粒. 2 h 后, 反应溶液变成黄色, 表明形成了大尺寸的 Cu_2O 空心八面体(图 6 和 7). 这些结果表明化学反应的速度是很快的, 而后续晶体生长的速度很慢, 从而证明了在晶体生长过程中, 控制化学反应具有重要的作用. N_2H_4 的加入量也影响产物的形貌和组成, 当加入 0.2 mL N_2H_4 时只能得到 Cu_2O 球形聚集体; 当加入 N_2H_4 的量大于 1 mL 时, 则得到了金属 Cu.

为了研究空心八面体的生长机制, 本研究组表征了反应 30 s 时的反应产物, 其主要包括纳米颗粒聚集的纳米八面体和纳米球体. 由于化学反应很快(小于 2 s), 纳米 Cu_2O 快速形成, 为了减少表面能, 他们聚集成纳米球. 因为八面体是 Cu_2O 的热力学稳定形貌, 所以最终形成八面体形态. Ac^- 吸附在 Cu_2O 颗粒表面产生静电排斥作用, 形成尺寸均匀的纳米颗粒. 由于纳米颗粒聚集体的中心处具有高的表面能, 这些纳米颗粒发生 Ostwald 熟化(向外熟化)产生中空的八面体. 在反应体系中引进 NH_4^+ 阳离子可以进一步得到 Cu_2O 核@壳结构.

Cu_2O 空心八面体和核@壳结构在锂离子电池应用具有显著优势. 空心八面体和核@壳结构表现出相似的首次放电容量 $> 700 \text{ mAh g}^{-1}$ 和相似的充放电曲线. 50 次循环后, 空心八面体电极的放电容量为 43 mAh g^{-1} , 而核@壳结构电极的放电容量为 75.3 mAh g^{-1} . 核@壳结构表现出比空心八面体更高的容量和更好的循环性能(图 7(d)). 核@壳结构可以承受电化学转化反应中的体积膨胀, 壳层中的纳米粒子可以缩短 Li^+ 离子和电子的传输距离, 这些结构特点有利

图 5 合成 Cu_2O 空心八面体的示意图^[20]

图6 $\text{CuAc}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ 体系的反应溶液变化情况的照片^[20]

于 Cu_2O 核@壳结构电化学性能的改善^[21,22].

3.2 化学反应控制的 CuO 结晶生长

在电化学能量存储材料中, 氧化铜(CuO)是一种有吸引力的电极材料, 因为它具有容量高(674 mAh g^{-1})、成本低、容易合成、环保等优点^[23]. 据报道, 60°C 条件合成的 CuO 材料, 其电化学性能高于 90°C 条件得到的 CuO 材料^[24]. 因此, 可以设计低温化学反应

途径来合成具有高电化学活性的 CuO 电极材料. 首先合成 CuCl 沉淀, 然后以 CuCl 作为前驱物, 通过室温化学转化合成 CuO 电极材料(图 8(a)和(b))^[25]. 白色的 CuCl 在空气中被氧化成绿色的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 然后把 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 加入到 NaOH 溶液中, 生成蓝色的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 逐渐分解成 CuO 纳米线, 具体化学反应如下.

该室温化学转化的 CuO 纳米线能保留最初的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线形态, 并能避免高温反应对活性位点的破坏. 作为锂离子电池负极材料, 其首次放电容量是 $1305.3 \text{ mAh g}^{-1}$ 和可逆容量为 867.1 mAh g^{-1} (图 8(c)). 40 次充放电循环后, CuO 纳米线的可逆容量可以达到 696.1 mAh g^{-1} , 保持 80% 的可逆容量. 作为超级电容器电极, CuO 纳米线和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线的比电容为 118 和 114 F g^{-1} (1 A g^{-1} 的电流密度). 存储容量高是由于这些 CuO 纳米线的独特结构: 尺寸接近 10 nm 和纳米线表面包括大量晶界. 该纳米尺度的材料可提供的电极/电解液接触面积大, 因此, 可加速表面电化学反应, 并减小电极的极化作用, 这些独特的

图7 (a)~(c) 加入不同量 N_2H_4 得到产物的 SEM 和 X 射线衍射(XRD)图, (d) Cu_2O 空心八面体电化学性能^[20]

图 8 (a) CuO 纳米线的合成工艺; (b) 反应中间产物的 SEM 图像; (c) 室温合成的 CuO 纳米线的循环性能曲线; (d) 高温转化的 CuO 纳米线的电化学性能和 TEM 图^[25]

结构产生高的电化学反应活性。

为了证明室温合成的 CuO 具有高的电化学活性, 本文对比了高温条件下合成的 CuO 纳米线的电化学性能。以室温条件合成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线作为前驱物, 通过高温热处理转化成 CuO 纳米线, 其锂离子电池性能下降较快(图 8(d))。高温转化的 CuO 纳米线直径较大(~ 40 nm), 而且不存在紧密接触的晶界, 不能产电化学稳定的结构, 所以循环性能差。通过直接加热 CuCl_2 和 NaOH 反应溶液(70°C)只能得到 CuO 纳米片, 这个结果说明调节化学反应是控制材料结晶形貌的一个重要方法。作为锂离子负极材料, CuO 纳米片也显示较差的循环性能, 表明电极材料的形态和微结构影响其电化学性能。本研究结果显示, 室温化学转化合成的材料有希望成为合成高性能锂离子电池和超级电容器电极材料的重要方法。

除了溶液相反应, 还可以设计固态条件下的室温化学反应途径来合成 CuO 材料。利用新颖的机械化学法合成 CuO 纳米片, 该化学反应在研钵里发生, 只需通过手工研磨来实现, 不需要任何溶剂、复杂的

设备和技术^[26]。用 CuAc_2 和 NaOH 粉末直接反应, 首先生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 然后分解生成 CuO 。发生的化学反应可表示如下。

反应(33)增加反应体系的酸度, 因此, 增加 NaOH 的浓度有利于反应(33)和(34)的发生, 从而可快速形成 CuO 晶体。通过调节 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ 的比值可以控制发生的化学反应以及产物(图 9)。当 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+} < 2$ 时, 只能得到 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

NaOH 从空气中吸收的水是促进反应(33)和(34)发生的关键。在手套箱中进行同样的实验, 则不会形成 CuO 产物。当 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+} > 10$ 时, 由于大量水的存在, 合成 CuO 的反应减慢, 这也影响产物的形貌图(图 10(a)~(d))。完整纳米带形成的最佳条件是 $2 < \text{NaOH}/\text{CuAc}_2 < 10$ 。 $2 < \text{NaOH}/\text{CuAc}_2$ 条件下得到最终产物都是单斜相的 CuO , XRD 衍射峰的强度随 NaOH

图9 机械化学法合成 CuO 的反应途径示意图^[26]

浓度的增加而增加, CuO 的尺寸也随之增大(图 10(e)). 为了证明铜盐的作用, 用 CuCl_2 , CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 取代 CuAc_2 来做对比的实验, CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 可以得到类似的纳米带, 而 CuCl_2 只能得到纳米颗粒.

作为锂离子电池负极材料, CuO 纳米带电极的首

次放电容量是 996.2 mAh g^{-1} 和可逆容量为 659.4 mAh g^{-1} (图 10(f)). 室温机械化学途径得到的 CuO 纳米带在 50 次充放电循环后的容量可以达到 614 mAh g^{-1} , 保持 93% 的可逆容量. 其高的电化学性能主要来源于其具有的等级结构: 薄层纳米带互相交叠构成锂离子和电子的扩散通道以及纳米带缩短了锂离子的扩散长度. CuO 的电化学反应是一个转化类型的反应, 其包括多步电化学反应^[27].

从 CuO 纳米带的 CV 曲线上可以清楚的观测到这些反应的氧化还原原峰(图 10(g)).

通过控制气相反应也可以合成铜基材料. 在空气中加热铜箔可以得到直接生长在 Cu 箔上 Cu_xO 材料(图 11(a), (b))^[28]. 在 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 反应温度范围内, Cu_2O 首先生成, 这是因为 Cu_2O 和 Cu 都属于立方结构, 由 Cu 到 Cu_2O 的转变比较容易. 而 CuO 则生长

图10 不同 NaOH 加入量条件下合成产物的 SEM(a)~(d), XRD 图像(e), CuO 纳米带的电化学性能充放电曲线(f), CV 曲线(g)^[26]

图 11 (a) 气相反应生长; (b) Cu, CuO 和 Cu_2O 的晶体结构; (c) 集成的 CuO/Cu 电极的照片; (d) $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 薄膜电极和 $\text{Cu}_x\text{O}-\text{C}$ 混合电极的电化学性能^[28]

在 Cu_2O 的表面上, 通过控制反应温度和时间可以得到 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 三层结构的薄膜电极(图 11(c)), 该电极不需要使用导电剂和粘结剂. 氧化产物的组成和厚度可通过调节反应温度和反应时间来控制. 氧化物电极材料由于导电性差, 使其电化学性能受到限制. 而集成的薄膜电极则可以改善氧化物电极材料导电性并提高电化学性能. 相对于 $\text{Cu}_x\text{O}-\text{C}$ 混合电极, $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 薄膜电极表现出更好的循环稳定性(图 11(d)). 目前的工作提供了一个新的途径来合成自支持的集成金属氧化物薄膜锂离子电池负极.

4 电化学反应控制的电极材料

在材料的结构-性能研究方面, 最近提出了新的

离子超级电容器系统, 该系统利用原位电化学反应得到具有高反应活性的电极材料^[29]. 这个系统包括多价金属阳离子和碱性电解液. 利用电化学反应, 金属阳离子可以转化成电活性胶体, 它可以全部参加法拉第反应(图 12)^[29]. 这种新型的电极, 可以最大限度地利用材料的活性, 且提高能量密度, 同时不降低其功率密度和电极寿命, 同时实现高功率密度和高能量密度. 这种方法指出了一种新的发展下一代高性能超级电容器的途径.

为了提高超级电容器的能量密度, 人们对电极材料进行了很多优化设计, 主要集中在以下几方面^[30]: 1) 合成纳米材料和纳米结构电极, 提高材料比表面积; 2) 把活性物质担载到高电导率的支撑介质上; 3) 开发具有赝电容的电池材料, 设计混合型超级电容器.

图 12 新型离子电容器和传统的赝电容器

(a) 新型离子电容器中, 法拉第氧化还原反应可以发生在整个电极材料中, 材料利用率高, 能量密度高; (b) 传统赝电容器, 其可逆的氧化还原反应只发生在电极材料的表面附近, 材料利用率低, 性能差^[29]

然而, 这些无机赝电容电池材料通常循环寿命短、功率密度较低. 新设计的超级电容器体系有望从根本上解决这些难题. 目前, 已经发现了包含有 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} 以及稀土 Ce^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 的超级电容器系统^[31~38]. 该超级电容器系统可以大大缩短电子转移和离子扩散距离, 从而消除了电化学反应的动力学限制, 可以产生高的功率密度. 又因为电极材料利用率高以及可以发生多电子电化学反应, 电极材料能量密度也显著增加. 为了验证新设计的超级电容器体系, 进一步组装了超级电容器模拟设备, 实验证实该设备可以成功点亮 LED 灯(图 13). 这些结果证实了新设计的离子电容器可以有效地利用法拉第反应来实现超级电容器的高能量密度目标.

5 微波-水热反应结晶的电极材料

通过设计 MnCl_2 - KMnO_4 自氧化还原反应体系来

图 13 超级电容器模拟设备实物图

合成 MnO_2 电极材料, 该反应过程包括两个过程, 微波驱动的氧化还原反应和水热驱动的结晶过程(图 14). 通过微波水热法, 生成不同相的 MnO_2 , 如 α -、 β -和 γ -相, 得到的产物形貌是板状、棒状、线状^[39].

根据标准还原电势(E°), 反应(41)的标准 Gibbs 自由能 ΔG° 是 -261 kJ mol^{-1} , ($\Delta G^\circ = -zFE$), 说明该反应向右进行的程度很大. 利用微波的快速加热作用, 微波能加快 MnCl_2 和 KMnO_4 的氧化还原反应. 只通过微波加热, MnO_2 可以在 3 min 内合成, 但得到的产品结晶质量很差. 水热法是一种合成结晶材料的重要方法, 利用水热可以得到具有特定结晶相和形态的 MnO_2 材料. 综合两种方法的优势, 微波-水热合成可以实现快速均匀加热, 得到产量高、形态可控、纯度高和尺寸分布窄的 MnO_2 颗粒.

作为超级电容器电极材料, 微波水热法合成的

图 14 微波水热结晶 MnO_2 的化学反应示意图^[39]

MnO₂ 材料, 其法拉第活性顺序是 α - > γ - > β -MnO₂; 作为锂离子电池正极, 嵌入脱出活性顺序是 γ - > α - > β -MnO₂; 作为锂离子电池负极, 转化活性顺序是 γ - > α - > β -MnO₂. 当前工作促进了对物理化学相关方面的理解: 化学反应的可控合成, 晶体结构的选择, 电化学性能的提高, 以及它们的相互关系^[40,41].

由于微波-水热结晶法的独特优势, 其被广泛地应用在合成多种功能材料, 如硅酸盐, 层状的双氢氧化物, LiVOPO₄, LiMPO₄ 等材料^[42-47]. 最近, 本课题组通过微波-水热反应结晶途径, 还合成 Fe₂O₃, FeOOH, Fe₃O₄, FeO 等 Fe 基材料, Co₃O₄ 和 Co(OH)₂ 等 Co 基材料以及 LiMn₂O₄ 材料^[48-52]. 并研究了他们的锂离子电池和超级电容器性能. 这些结果证明微波-水热反应结晶是一种快速合成电极材料的有效方法, 可以加快电极材料的筛选过程.

6 结论

本文系统研究了液相、固相和气相体系, 水热、微波水热、室温反应等中的化学反应以及结晶过

程, 并探讨了如何通过控制化学反应来合成高性能电极材料. 在材料合成中, 经常发生氧化还原反应、配位反应、水解反应、沉淀反应、酸碱反应等, 控制这些反应的发生可以帮助合成具有特殊性能电极材料. 根据氧化还原反应的平衡常数和电动势的关系, 可以计算氧化还原反应进行的限度, 从而可以选择合适的还原剂或氧化剂来控制反应动力学, 达到调节材料的形貌和尺寸的目的. 根据已有的配位化学知识, 我们可以选择不同的配体控制化学反应速度和反应途径, 改变合成产物的相和结构. 根据材料的电化学反应机制, 新近发现了包含 Cu²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺ 以及稀土离子 Ce³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 等的超级电容器系统, 该超级电容器系统不但可以充分利用电极材料(发生多电子 Faradaic 反应), 还可以缩短电子转移和离子扩散长度(消除电化学反应的动力学限制), 从而提高电极材料的功率密度和能量密度. 通过化学反应控制合成电极材料, 然后研究其电化学性能, 这为以后设计材料及其性能提供了一个新的思路: 从化学反应着手, 设计材料的电化学性能, 形成从合成反应到电化学反应的设计策略.

参考文献

- Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem Rev*, 2013, 113: 5364-5457
- Liu F, Song S, Xue D, et al. Folded Structured graphene paper for high performance electrode materials. *Adv Mater*, 2012, 24: 1089-1094
- Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930-2946
- Liu J, Xia H, Xue D, et al. Double-shelled nanocapsules of V₂O₅-based composites as high-performance anode and cathode materials for Li ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12086-12087
- Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 31-35
- Ji X, Song X, Li J, et al. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 13939-13948
- Osherov A, Zhu C, Panzer M J. Role of solution chemistry in determining the morphology and photoconductivity of electrodeposited cuprous oxide films. *J Chem Mater*, 2013, 25: 692-698
- Xie R, Li Z, Peng X. Nucleation Kinetics vs chemical kinetics in the initial formation of semiconductor nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15457-15466
- 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- 天津大学无机化学教研室. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2002
- Yan C, Xue D. A modified electroless deposition route to dendritic Cu metal nanostructures. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 1849-1854
- Shang Y, Shao Y, Zhang D, et al. Recrystallization-induced self-assembly for the growth of Cu₂O superstructures. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11514-11518
- Chen K, Song S, Xue D. Hopper-like framework growth evolution in cubic system: A case study of Cu₂O. *J Appl Crystallogr*, 2013, 46: 1603-1609
- Xue C, Métraux G S, Millstone J E, et al. Mechanistic study of photomediated triangular silver nanoprism growth. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8337-8344

- 15 Wang Z, Luan D, Li C, et al. Engineering nonspherical hollow structures with complex interiors by template-engaged redox etching. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16271–16277
- 16 Chen K, Xue D. pH-assisted crystallization of Cu_2O : Chemical reactions control the evolution from nanowires to polyhedra. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14: 8068–8075
- 17 Chen K, Xue D. Chemoaffinity-mediated crystallization of Cu_2O : A reaction effect on crystal growth and anode property. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 1739–1746
- 18 Chen K, Xue D. Cu-based materials as high performance electrodes toward electrochemical energy storage. *Funct Mater Lett*, 2014, 7: 1430001
- 19 Das K, De S K. Optical and photoconductivity studies of Cu_2O nanowires synthesized by solvothermal method. *J Lumin*, 2009, 129: 1015–1022
- 20 Chen K, Song S, Xue D. Chemical reaction controlled synthesis of Cu_2O hollow octahedra and core-shell structures. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 10028–10033
- 21 Liu W, Liu J, Chen K, et al. Enhancing the electrochemical performance of the LiMn_2O_4 hollow microsphere cathode with a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ coated layer. *Chem Eur J*, 2014, 20: 824–830
- 22 Liu J, Liu W, Chen K, et al. Facile synthesis of transition-metal oxide nanocrystals embedded in hollow carbon microspheres for high-rate lithium-ion-battery anodes. *Chem Eur J*, 2013, 19: 9811–9816
- 23 Xiang J Y, Tu J P, Zhang L, et al. Self-assembled synthesis of hierarchical nanostructured CuO with various morphologies and their application as anodes for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 313–319
- 24 Ko S, Lee J, Yang H S, et al. Mesoporous CuO Particles threaded with CNTs for high-performance lithium-ion battery anodes. *Adv Mater*, 2012, 24: 4451–4456
- 25 Chen K, Xue D. Room-temperature Chemical transformation route to CuO nanowires toward high-performance electrode materials. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22576–22583
- 26 Chen K, Xue D. A chemical reaction controlled mechanochemical route to construction of CuO nanoribbons for high performance lithium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 19708–19714
- 27 Park J C, Kim J, Kwon H, et al. Gram-scale synthesis of Cu_2O nanocubes and subsequent oxidation to CuO hollow nanostructures for lithium-ion battery anode materials. *Adv Mater*, 2009, 21: 803–807
- 28 Chen K, Song S, Xue D. Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 144–151
- 29 Chen K, Xue D. Ionic Supercapacitor electrode materials: A system-level design of electrode and electrolyte for transforming ions into colloids. *Colloids Interface Sci Commun*, 2014, 1: 39–42
- 30 Wang Y, Xia Y. Recent progress in supercapacitors: from materials design to system construction. *Adv Mater*, 2013, 25: 5336–5342
- 31 Chen K, Song S, Xue D. An ionic aqueous pseudocapacitor system: Electroactive ions in both salt-electrode and redox-electrolyte. *RSC Adv*, 2014, 4: 23338–23343
- 32 Chen X, Chen K, Wang H, et al. Crystallization of Fe^{3+} in an alkaline aqueous pseudocapacitor system. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 6707–6715
- 33 Chen K, Xue D. Formation of electroactive colloids via in-situ coprecipitation under electric field: Erbium chloride alkaline aqueous pseudocapacitor. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 430: 265–271
- 34 Chen K, Xue D. Crystallization of tin chloride for promising pseudocapacitor electrode. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 4610–4618
- 35 Chen K, Xue D. YbCl_3 electrode in alkaline aqueous electrolyte with high pseudocapacitance. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 424: 84–89
- 36 Chen K, Yang Y, Li K, et al. CoCl_2 designed as excellent pseudocapacitor electrode materials. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2: 440–444
- 37 Chen K, Xue D. Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 416: 172–176
- 38 Chen K, Song S, Li K, et al. Water-soluble inorganic salts with ultrahigh specific capacitance: Crystallization transformation investigation of CuCl_2 electrodes. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 10367–10373
- 39 Chen K, Noh Y D, Li K, et al. Microwave-hydrothermal crystallization of polymorphic MnO_2 for Electrochemical energy storage. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10770–10779
- 40 Chen K, Xue D. Ex-situ identification of Cu^+ long-range diffusion path of Cu-based anode for lithium ion battery. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 11168–11172

- 41 Chen K, Sun C, Song S, et al. Polymorphic crystallization of Cu_2O compound. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 11168–11172
- 42 Komarneni S, Roy R, Li Q H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Mater Res Bull*, 1992, 27: 1393–1405
- 43 Komarneni S, Li Q, Stefansson K M, et al. Microwavehydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. *J Mater Res*, 1993, 8: 3176–3183
- 44 Mohmel S, Kurzawski I, Uecker D, et al. The influence of a hydrothermal treatment using microwave heating on the crystallinity of layered double hydroxides. *Crystal Res Technol*, 2002, 37: 359–369
- 45 Fan J J, De Bruyn M, Budarin V L, et al. Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11728–11731
- 46 Harrison K L, Manthiram A. Microwave-assisted solvothermal synthesis and characterization of various polymorphs of LiVOPO_4 . *Chem Mater*, 2013, 25: 1751–1760
- 47 Devaraju M K, Honma, I. Hydrothermal and solvothermal process towards development of LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) nanomaterials for lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 284–297
- 48 Chen K, Xue D. Anode performances of mixed LiMn_2O_4 and carbon black toward lithium-ion battery. *Funct Mater Lett*, 2014, 7: 1450017
- 49 Chen K, Donahoe A C, Noh Y D, et al. LiMn_2O_4 -based materials as anodes for lithium-ion battery. *Funct Mater Lett*, 2014, 7: 1350070
- 50 Chen K, Donahoe A C, Noh Y D, et al. Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis of LiMn_2O_4 : Effect of synthesis on electrochemical energy storage performances. *Ceram Int*, 2014, 40: 3155–3163
- 51 Chen K, Noh Y D, Huang W, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of Fe-based materials for lithium-ion batteries and supercapacitors. *Ceram Int*, 2014, 40: 2877–2884
- 52 Chen K, Noh Y D, Patel R R, et al. Microwave- or conventional-hydrothermal synthesis of Co-based materials for electrochemical energy storage. *Ceram Int*, 2014, 40: 8183–8188

Chemical reaction and crystallization control on electrode materials for electrochemical energy storage

CHEN KunFeng & XUE DongFeng

State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

Microstructure, size and shape of electrode materials directly affect the performance of electrochemical energy storage devices, such as energy density, power density, and life. The synthesis of high-performance active electrode material is an important factor to enhance the device performance. In the synthesis process, chemical reaction and crystallization are important steps to obtain electrode material. By controlling the chemical reaction or crystallization processes, the electrode material with different activities can be formed. Herein, we will discuss chemical reactions involved in material preparation and the electrochemical reactions involved in energy storage. Due to the progress of synthesis method, various electrode materials with different morphologies, structures and performances have been synthesized. However, we still lack a deep understanding of how chemical reactions control crystallization, and how the crystallization processes affect the electrochemical properties of electrode material. In this review, we firstly study the chemical reaction controlled crystallization and crystallization controlled electrochemical performance, and then display the chemical reaction-crystallization relationship, crystallization-electrochemical performance relationship and chemical reactions- performance relationship, and show the routes to improve the performance of the energy storage materials.

chemical reaction, crystallization, materials synthesis, electrochemical energy storage, lithium ion battery, supercapacitor

doi: 10.1360/N092014-00329