

DOI:10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2019.2.01

钠离子电池负极材料 SbSn/石墨烯复合物的合成及电化学性能测试

段连峰^{1,2}, 卢望舒¹, 张远鹏¹, 张国举¹,

(1.长春工业大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012;
2.长春工业大学 材料科学高等研究院, 吉林 长春 130012)

摘要: 通过化学共沉淀法制备 SnSb 纳米合金, 并以此为主体材料表面包覆石墨烯的核壳结构复合材料 SbSn/rGO 用作钠离子电池负极材料。通过 XRD、SEM、EDS 测试分析材料的物相结构与形貌, 通过循环伏安、恒流充放电测试分析材料的电化学性能。研究表明, SbSn/rGO 复合材料缓解了 SnSb 纳米合金团聚和体积膨胀效应, 增强了材料的循环稳定性和倍率性能。SbSn/rGO 复合材料 150 mA · g⁻¹ 电流密度及 0~3 V 充放电电压测试, 首次充放电容量为 650、700 mA · h · g⁻¹, 第 50 次循环的放电比容量保持在 350 mA · h · g⁻¹, 大幅度提高钠电负极材料比容量和循环稳定性。

关键词: SbSn/rGO; 化学共沉淀法; 钠离子电池; 电化学性能

中图分类号: TQ 152 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1374(2019)02-0105-07

Synthesis and electrochemical performance of SbSn/Graphene composites for anode materials of sodium ion battery

DUAN Lianfeng^{1,2}, LU Wangshu¹, ZHANG Yuanpeng¹, ZHANG Guoju¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;
2.Advanced Institute of Materials Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The composite material SnSb nano-alloy coated with graphene core-shell structure is prepared by chemical co-precipitation method, which is used as the anode material of sodium ion battery. By the cyclic voltammetry and constant current charge and discharge tests, it shows the first charge and discharge capacity of SbSn/rGO composites are 650 mA · h · g⁻¹, 700 mA · h · g⁻¹, and the discharge specific capacity of the 50th cycle is maintained at 350 mA · h · g⁻¹ (the test current is 150 mA · g⁻¹ and voltage is 0~3 V). The SbSn/rGO composites could alleviate the agglomeration and volume expansion effects of SnSb nano-alloys and enhance the cycle stability and rate performance of the anode materials.

收稿日期: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61774022)

作者简介: 段连峰(1981-), 男, 汉族, 吉林长春人, 长春工业大学教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料制备及其在能源转换、储存等领域的应用研究, E-mail: duanlf@ccut.edu.cn.

Key words: SbSn/rGO; chemical coprecipitation; sodium ion battery; electrochemical performance.

0 引言

锂离子电池(LIB)自商业化以来已成为移动电子产品、电动汽车等应用领域不可或缺的能量存储技术。但是锂资源的供应,由于其在地壳内部的分布不均匀而被认为是一种稀缺元素^[1]。在锂离子电池研究过程中发现,与锂相比,钠资源在地壳中分布较均匀,而且钠是最丰富的元素之一,材料成本非常低^[2]。此外,钠是锂之后第二轻的碱性元素。同时,钠具有低的氧化还原电位,以及与锂相似的电化学。鉴于这些考虑因素,钠离子电池(SIB)是 LIB 的理想替代品,特别是用于固定储能应用领域^[3]。

SIB 发展方向之一就是研发金属合金体系作为负极。在这些体系中,钠离子能够与反应过程中的各种中间金属元素反应,例如锑(Sb)、锡(Sn)和锗(Ge),并在变形过程中形成合金^[4-5]。然而,钠在脱嵌钠合金过程中会出现巨大的体积变化(例如,Na₁₅Sn₄ 约为 430%, Na₃Sb 约为 400%),对实现耐用负极构成了更大的限制。例如, Ellis 等^[6]研制出溅射的 Sn 电极,观察到初始放电容量为 850 mA·h·g⁻¹。然而,该电极在大电流密度充放电时,循环会导致容量降低至接近零。Yamamoto 等^[7]报道了 Sn 薄膜作为钠离子电池的负极,在首圈循环中显示出 729 mA·h·g⁻¹ 的充电容量;在 15 圈循环后表现出快速的容量衰减。此外, Baggetto 等^[8]通过磁控溅射制备的 AlSb 薄膜电极应用于 SIB 和 LIB。在 SIB 的情况下,容量保持率和 Na 的动力学不理想。在这方面,探索其中电化学活性(金属间)金属组分良好地分散在导电基质中的复合体系,可能是实现高性能 SIB 的有效方法。

文中首先通过化学共沉淀法合成纳米 SbSn 合金,在此基础上制备 SbSn/rGO 复合材料。该材料在 SbSn 合金外包覆的石墨烯有效抑制了在循环时中间产物钠合金导致的体积膨胀,包覆的石墨烯也有助于提高材料表面离子的迁移速率,从而提高电化学性能。利用 XRD、SEM、EDS 对 SbSn/rGO 的形貌及结构进行表征,并测试所制备的复合材料作为 SIB 负极材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

三氯化锑(东台市后港试剂厂)、二水合氯化亚锡(江苏先烈化工厂)和硼氢化钠(上海实验试剂有限公司)均为分析纯,未经任何纯化;N-甲基吡咯烷酮(NMP,上海实验试剂有限公司),聚偏氟乙烯(PVDF,上海实验试剂有限公司),乙炔黑(上海实验试剂有限公司)。

1.2 合成方法

采用简单易行的化学共沉淀法合成纳米 SbSn 合金,以分析纯 SbCl₃ 和 SnCl₂·H₂O 为反应原料,NaBH₄ 为还原剂,NMP 为溶剂,并全程通以氮气作为保护气。首先将 32 mmol NaBH₄ 溶于 17 mL NMP,搅拌加热至 60 ℃,溶液呈无色透明状。随后将 1 mmol SnCl₂ 溶于 1.5 mL NMP,并称取 1 mmol SbCl₃ 待用。之后将备好的 SnCl₂ 溶液和 SbCl₃ 同时加入到上述还原溶液中,待反应后迅速将反应物置于冰水浴中,待温度冷却后,通过离心获得黑色产物,用去离子水和无水乙醇洗净,然后放置于 70 ℃真空烘箱中烘干 24 h。制备 SbSn/rGO 复合材料方法步骤与上述大致方法相同,在保证还原剂过量的同时,准备 50 mL 的 4 mg/mL 的氧化石墨烯溶液,并随着反应原料一起加入。最终产物用相同的方法处理。

1.3 电池组装及电化学测试

活性材料、乙炔黑、PVDF 按质量比为 8:1:1 称取,以 NMP 为分散剂,在研钵中充分研磨并调制成浆后,涂覆在铜箔表面。随后在 60 ℃下真空干燥 12 h,裁剪成 $\Phi=10$ mm 的电极片(活性物质的载量约为 2.0 mg)。

以金属钠为对电极,Glass Fiber(GF/D)为隔膜,添加 5%氟代碳酸乙烯酯(FEC)的 1 mol/L NaClO₄/EC+DEC(体积比为 1:1)为电解液,在氩气保护,水氧值小于 1×10^{-7} 的手套箱中组装 CR2032 型扣式电池。

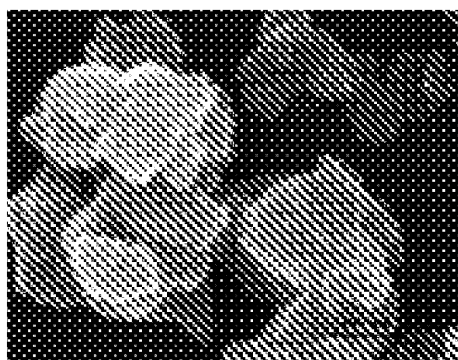
1.4 结构表征

XRD 测试使用 D/max-2000, Rigaku 型 X 射线衍射仪。SEM、EDS 测试使用 S-4800, Hitachi 型场发射扫描电子显微镜。循环伏安曲线测试使用 CHI660E B16249a 电化学工作站。充放电测试使用蓝电(LAND)系列电池测试系统(型号:CT2001A)。

2 结果与讨论

2.1 形貌及能谱分析

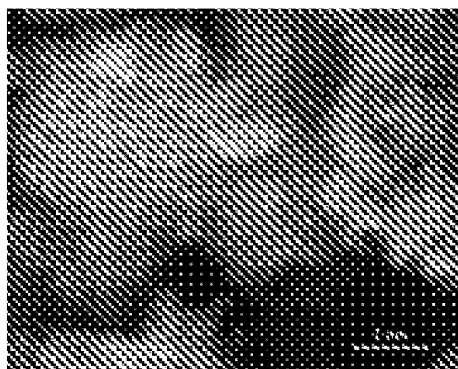
不同温度下合成 SbSn 纳米颗粒的形貌结构如图 1 所示。



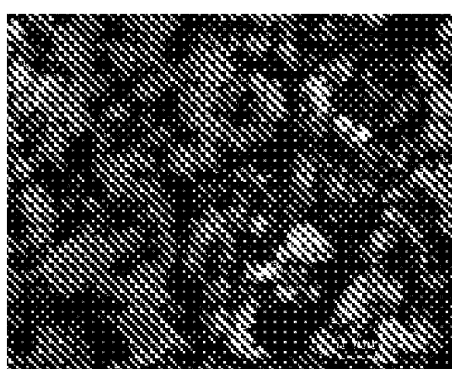
(a) 加热 60 °C 制备 SbSn 扫描电镜高倍照片



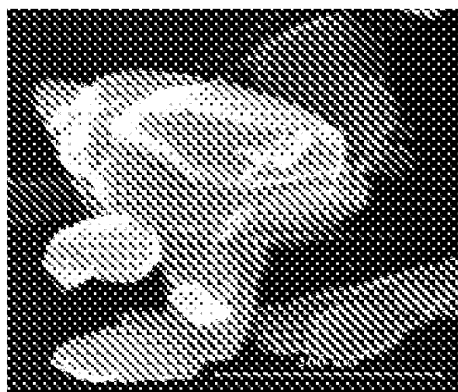
(b) 加热 60 °C 制备 SbSn 扫描电镜低倍照片



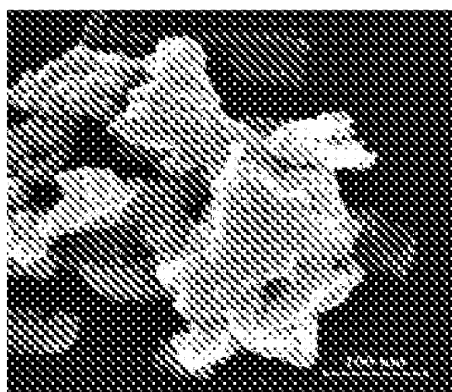
(c) 加热 80 °C 制备 SbSn 扫描电镜高倍照片



(d) 加热 80 °C 制备 SbSn 扫描电镜低倍照片



(e) 加热 100 °C 制备 SbSn 扫描电镜高倍照片



(f) 加热 100 °C 制备 SbSn 扫描电镜低倍照片

图 1 不同反应温度下合成 SbSn 纳米颗粒的形貌结构

图 1(a)、(b)中可以观察到 60 °C 合成的分布均匀的 SbSn 纳米颗粒,颗粒尺寸约为 200 nm。图 1(c)、(d)中可以观察到 80 °C 合成的团聚状 SbSn 纳米颗粒,颗粒尺寸主要集中在 2 μm 之间。随着加热时间的提高(100 °C),合成的 SbSn 纳米

颗粒尺寸较大,主要集中在 100 μm 左右,存在一定程度的团聚现象(见图 1(e)、(f))。

合成的最终产物 SbSn/rGO 复合材料的形貌结构及能谱如图 2 所示。

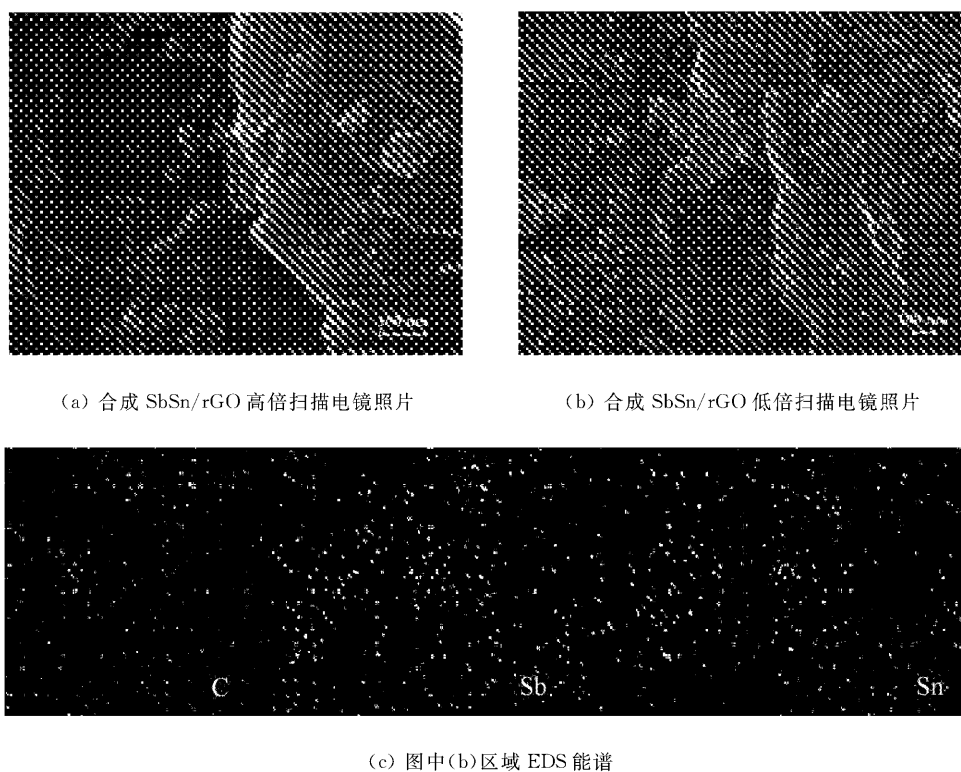


图 2 合成的最终产物 SbSn/rGO 复合材料的形貌结构及能谱

以 60 ℃ 反应下制得的 SbSn 纳米颗粒为基础合成 SbSn/石墨烯复合材料。图 2(a)、(b) 为石墨烯复合材料的 SEM 图, 由图中可知, 石墨烯包覆在 SbSn 纳米合金表面, 石墨烯的直径在 30~150 nm 之间。将图 2(b) 区域进行 EDS 能谱分析, 可以发现合成复合材料中 C、Sb、Sn 各元素分

布比较均匀(见图(c))。由此可知, 本实验成功合成了 SbSn/石墨烯复合材料, 纳米颗粒在石墨烯中分散均匀。

2.2 XRD 分析

SnSb 和 SbSn/rGO 纳米合金 XRD 衍射图谱分析如图 3 所示。

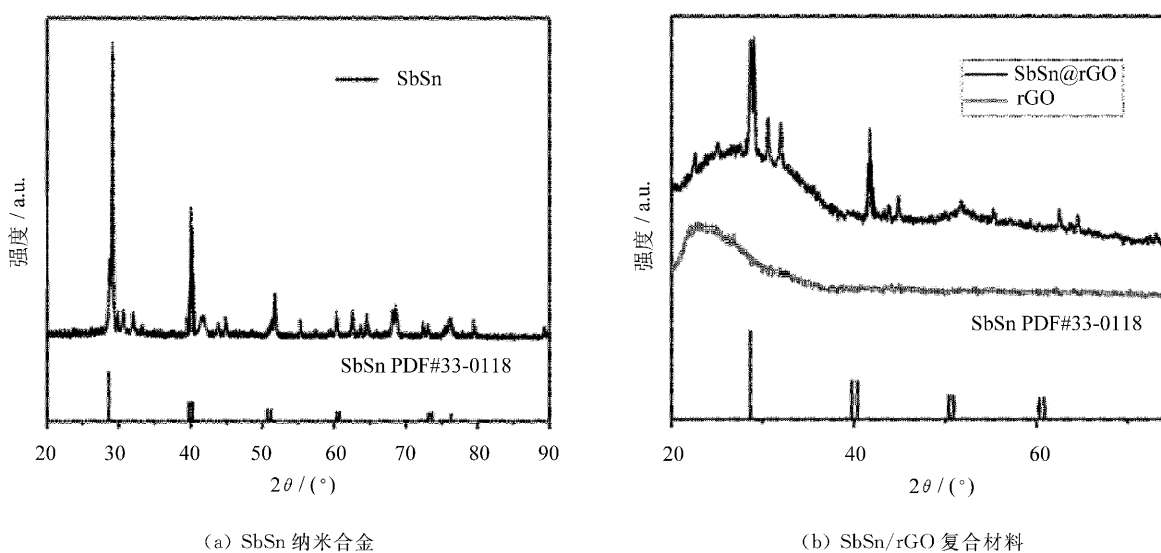


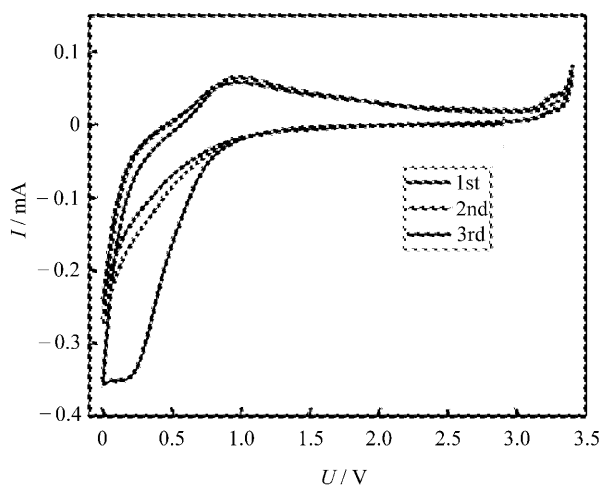
图 3 合成样品的 XRD 衍射图谱分析

从图 3(a)可知,所制备的 SnSb 纳米合金金属六方相结构,衍射峰与标准卡片(JCPDF: 033-0118)一致,其中,在 29.09° 、 41.46° 、 51.66° 、 60.27° 、 68.10° 和 75.60° 处的峰分别对应(101)、(012)、(021)、(202)、(113)和(122)晶面;制备的 SnSb 峰形比较尖锐并且无杂峰,表明合金结晶性好、纯度高。由图 3(b) SbSn/rGO 复合材料的

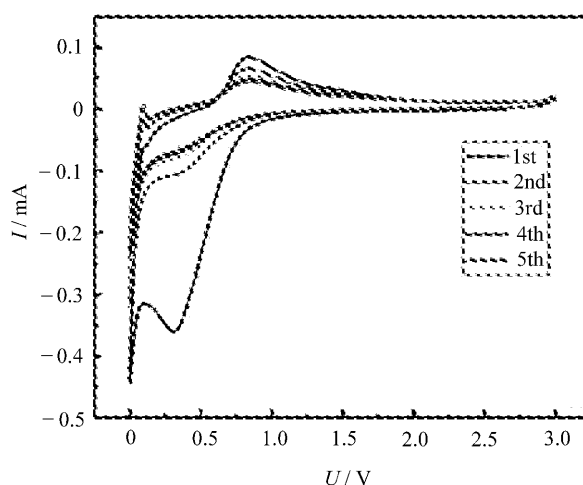
XRD 图可知,复合材料中 SbSn 衍射峰与合金单质衍射峰相似,说明复合材料中 SbSn 成分结构稳定,并且有明显的石墨烯衍射峰存在,由此可知,成功合成了 SbSn/rGO 复合材料。

2.3 电化学性能测试

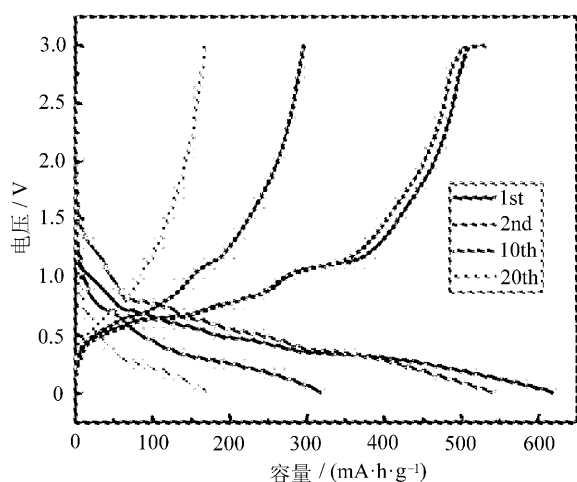
用 SbSn 纳米合金和 SbSn/rGO 复合材料制备的钠离子电池负极的电化学性能如图 4 所示。



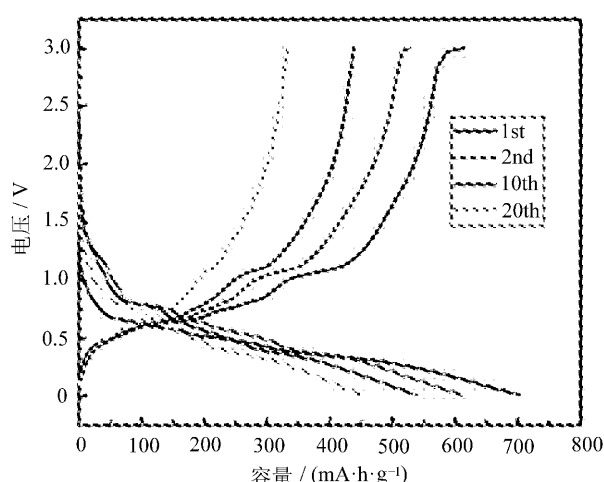
(a) SbSn 纳米合金在扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环伏安曲线



(b) SbSn/rGO 在扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环伏安曲线



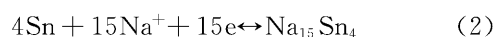
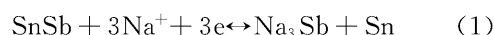
(c) SbSn 纳米合金在 $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度、 $0 \sim 3 \text{ V}$ 电压下前 20 圈的充放电曲线



(d) SbSn/rGO 在 $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度、 $0 \sim 3 \text{ V}$ 电压下前 20 圈的充放电曲线

图 4 SbSn 纳米合金和 SbSn/rGO 复合材料制备的钠离子电池负极的电化学性能

在 1.0 V 附近出现的氧化峰对应于脱钠反应, 0.3 V 附近出现还原峰对应反应式(1) SnSb 的分步嵌钠过程生成 Na_3Sb 的反应;而在低电位 $0.1 \sim 0.2 \text{ V}$ 出现的还原峰,与反应式(2) $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 的生成相对应^[9-10]。第 3 次循环曲线与第 2 次嵌脱钠趋势相似,表明材料的循环已趋于稳定。

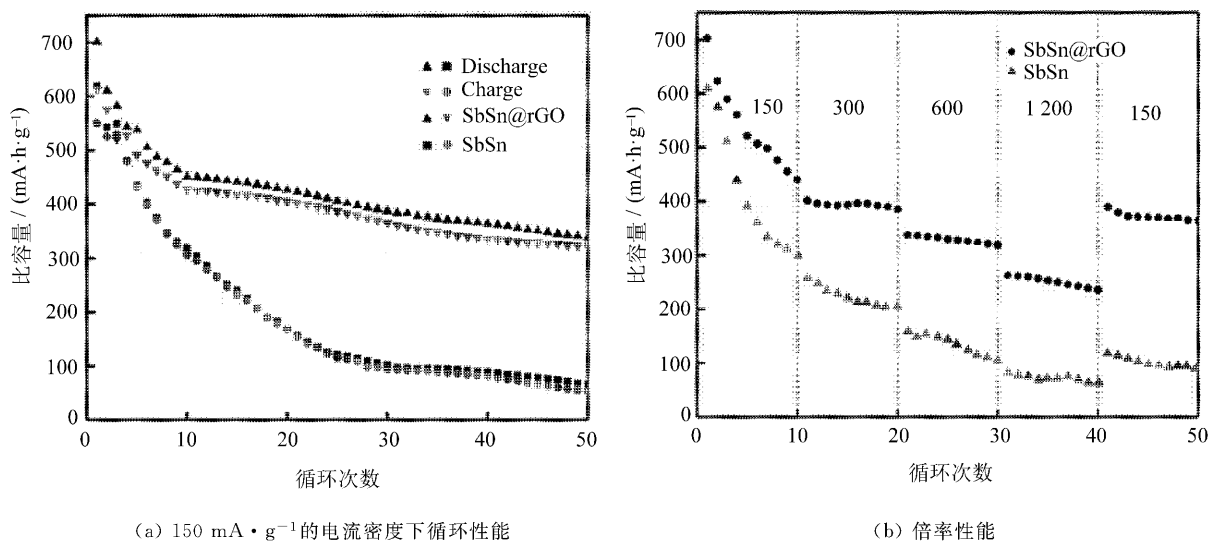


由图 4(b)中 SbSn/rGO 复合材料的循环伏安曲线可以看出,与图 4(a)中 SnSb 纳米合金相似的氧化还原电位,此外,包覆石墨烯之后材料的氧化还原电位的可逆程度更高,表明 SbSn/rGO

复合材料的充放电的可逆性更高。图4(c)为SbSn纳米合金在 $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下前20圈的充放电曲线。其中,材料的首圈充放电容量分别是 550 、 $620\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;循环20圈之后,充放电容量在 $170\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。可以看出容量衰减很严重。从图4(d)中可以看出,在相同的测试条件下,SbSn/rGO复合材料首圈的充放

电容量分别为 650 、 $700\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;循环20圈后,充放电容量分别为 330 、 $450\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;由此可以看出,SbSn/rGO复合材料具有更高的充放电容量和循环稳定性。

SbSn纳米合金和SbSn/rGO复合材料的循环性能如图5所示。



(a) $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环性能

(b) 倍率性能

图5 SbSn纳米合金和SbSn/rGO复合材料的循环性能

由图5(a)可以看出,SbSn纳米合金在循环到第50圈时,充放电容量变为 $80\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,容量衰减了85%,而SbSn/rGO复合材料在循环到第50圈时,充放电容量在 $350\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,与前者相比明显提升了容量保持率,提高了电极材料循环的稳定性,这也印证了图4(c)、(d)中的结论。从图5(b)可以看出,在 150 、 300 、 600 、 $1200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,SbSn纳米合金的容量分别为 300 、 200 、 110 、 $80\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,对应的SbSn/rGO复合材料的容量分别是 420 、 400 、 350 、 $270\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,而且在电流密度恢复为 $15\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 后,SbSn/rGO复合材料的容量恢复到接近之前的 $410\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,而SbSn纳米合金容量则衰减为 $100\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可以得出,SbSn/rGO复合材料具有更优异的倍率性能。

3 结 语

通过化学共沉淀法制备了SbSn纳米合金和SbSn/rGO复合材料,通过调整搅拌温度可以使SbSn纳米合金粒径尺寸大小较统一,而且在包覆

了石墨烯之后,明显改善了材料的电化学性能。所制备的SbSn/rGO复合材料作为钠离子电池负极材料首次充放电比容量为首圈的充放电容量分别为 650 、 $700\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,循环20圈后,充放电容量分别为 330 、 $450\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,大幅度提高了负极材料的比容量和循环稳定性。

参考文献:

- [1] Berthelot R, Carlier D, Delmas C. Electrochemical investigation of the $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram [J]. Nature Materials, 2011, 10(1): 74-80.
- [2] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. Chem. Rev., 2014, 114: 11636-11682.
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. Science, 2011, 334: 928-934.
- [4] 吕威,沈绪超. ZnO形貌对紫外光电探测器性能的影响[J]. 长春工业大学学报, 2019, 40(1): 1-7.
- [5] Baggetto L, Keum Jn K, Browning J F, et al. The local atomic structure and chemical bonding in sodium tin phases [J]. Electrochem Commun, 2013, 34: 41-44.

- [6] Ellis L D, Ferguson P P, Obrovac M N, et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries [J]. *Electrochem. Soc.*, 2013, 160: A869-A872.
- [7] Yamamoto T, Nohira T, Hagiwara R, et al. $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ as a positive electrode material for sodium secondary batteries using an ionic liquid electrolyte [J]. *Power Sources*, 2012, 217: 479-484.
- [8] Baggetto L, Marszewski M, Gorka J, et al. Cu_2Sb thin films as anode for Na-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 27(1): 168-171.
- [9] Allan P K, Griffin J M, Darwiche A, et al. Tracking sodium-antimonide phase transformations in sodium-ion anodes: insights from operando pair distribution function analysis and solid-state NMR spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2352-2365.
- [10] Ellis L D, Hatchard T D, Obrovac M N. Reversible insertion of sodium in tin batteries and energy storage [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(11): A1801-A1805.