

# 锑/多孔碳复合材料的制备及 钠离子电池负极储钠性能研究

陈召勇,李子哗,林 锋,李 涛,段军飞,曾 光\*  
(长沙理工大学材料科学与工程学院,湖南 长沙 410114)

**摘要:** 锑材料自身导电性较差且在充放电过程中存在较大的体积膨胀,导致循环不稳定而限制了其在电极材料中的应用。采用氯化钠作模板,通过羧甲基纤维素钠(CMCNa)与金属锑离子发生螯合反应形成锑和碳复合材料的前驱体,并进一步煅烧而成功制备了纳米锑金属被多孔碳包覆的锑/多孔碳复合材料。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对复合材料进行表征分析,证明锑碳成功复合且具有明显的多孔形貌。对组装的钠离子电池进行循环伏安(CV)测试、电化学阻抗(EIS)分析及电化学充放电测试。结果表明,在50 mA/g的电流密度下,电池放电容量达到371 mAh/g;经过100圈循环后,电池仍然可以稳定保持350 mAh/g的放电比容量。

**关键词:** 多孔碳; 锑/碳复合材料; 钠离子电池; 负极

**中图分类号:** TQ152

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)10-0143-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.027

## Preparation of antimony/porous carbon composite and sodium-storing properties of sodium ion batteries

CHEN Zhao-yong, LI Zi-hua, LIN Feng, LI Tao, DUAN Jun-fei, ZENG Guang\*

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Antimony material has a poor electrical conductivity and appears a large volume expansion in the charge and discharge process, leading to the instability in circulation and other problems, which limits its application in the electrode material. Taking sodium chloride as a template, the precursor of antimony-carbon composites is formed through the chelation reaction between carboxymethylcellulose sodium (CMCNa) and metal antimony ions, then further calcined to successfully prepare antimony/porous carbon composite material, in which nano antimony metal is coated by porous carbon. The composite material is characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It is proved that antimony and carbon are successfully composited, and the composite material has an obvious porous morphology. Cyclic voltammetry test, electrochemical impedance analysis and electrochemical charge-discharge test are carried out on the assembled sodium ion battery based on the prepared antimony/carbon composite. The result shows that the discharge capacity of the battery can deliver a high specific capacity of 371 mAh·g<sup>-1</sup> under a current density of 50 mA·g<sup>-1</sup>. After 100 cycles, the battery can still maintain a discharge capacity of 350 mAh·g<sup>-1</sup> stably.

**Key words:** porous carbon; antimony/carbon composite; sodium-ion battery; anode

锂在地壳中储量仅占0.002%左右,而钠在地壳中有丰富的储量(约占2.74%),具有显著的资源优势。近年来,随着锂的价格逐渐上涨,人们开始追求可替代锂离子电池的储能器件,目前研究者们将目光转向具有储量丰富、环境友好的钠离子电池<sup>[1]</sup>。石墨是锂离子电池主要和商业化最高的负极材料,但由于钠离子与石墨层之间的相互作用弱,钠离子难以嵌入到石墨层中。因此寻找合适的电池

负极材料成为了钠离子电池研发的重点。钠离子电池的负极材料主要包括碳材料、氧/硫化物、金属合金以及非金属单质,按照反应机制则主要分为嵌入型反应(碳质材料及钛基氧化物)、转化型反应(过渡金属氧/硫化物)以及合金化反应<sup>[2-3]</sup>;其中进行合金化反应的金属负极材料有磷(2 596 mAh/g)、锡(847 mAh/g)、锑等<sup>[4]</sup>。

锑的理论容量为660 mAh/g,因其在与钠进行

收稿日期:2022-12-18;修回日期:2023-07-31

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51874048);国家自然科学基金青年项目(21905278)

作者简介:陈召勇(1974-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为先进电池与材料,chenzhaoyongcioc@126.com;曾光(1986-),男,博士,讲师,研究生导师,研究方向为新能源材料与器件,通讯联系人,zengguang@csust.edu.cn。

合金化过程中具有较快的动力学反应而成为钠离子电池负极材料的有利候选者<sup>[5]</sup>,然而铟在钠化过程中会发生较大的体积膨胀<sup>[6-7]</sup>,导致活性物质粉碎与其他电池组件的接触受到破坏,严重影响电池性能<sup>[8]</sup>。为了解决以上问题,研究者们采用了多种策略:①制备薄壁管状空心结构,有效缓解结构应变,加速离子运输,为铟合金化过程中的体积膨胀提供空间。如 Liu 等<sup>[9]</sup>通过简单的电置换法制备均匀 Sb 纳米管,该材料在 10 A/g 的电流密度下拥有 286 mAh/g 的容量,并且在 1 A/g 的电流密度下循环 6 000 次后仍保留 342 mAh/g 的电池容量。②将铟与碳材料复合,增加材料的导电性,提高粉体材料的结构/电子完整性,有效缓冲体积膨胀。如宋的团队<sup>[10]</sup>构建的 Sb@C 蛋黄-壳结构,可以有效提供铟充放电过程中的体积变化空间,电池在 50 mA/g 的电流密度下拥有 510 mAh/g 的高比容量。③对铟进行纳米化处理,提供更多的活性位点,使材料与电解液充分接触。顾等<sup>[11]</sup>通过在碘丙醇(IPA)溶液与恒定浓度的氢氧化钠混合溶液中液相剥离灰色 Sb 粉末制备独立的金属 Sb 纳米片,将金属 Sb 纳米片与石墨烯复合制成薄膜,Sb 纳米片的高密度可以显著提高电极膜的整体密度。但是很多方法在工业应用中受到诸多限制,开发高效简单的铟基负极材料对钠离子电池发展至关重要。

羧甲基纤维素钠是一种阴离子型高分子化合物,具有来源广泛、成本低廉的特点,其与金属铟离子易发生螯合反应,生成的高稳定性络合物羧甲基纤维素铟沉淀可作为制备铟碳复合材料的前驱体。笔者在前驱体合成过程中加入氯化钠做盐模板,并进一步煅烧成功制备得到了纳米铟金属被多孔碳包覆的铟/多孔碳复合材料<sup>[12-17]</sup>,并对该复合材料组装成钠离子电池后进行电化学测试。

## 1 材料与试剂

磁力搅拌器,贡义市予华仪器有限责任公司生产;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;循环水式多用真空泵,米函科技有限公司生产;真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;手套箱,上海米开罗那机电技术有限公司生产;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;充放电测试仪,深圳市新威尔电子有限公司生产;X 射线衍射仪,德国布鲁克 D8 生产;扫描电子显微镜,JEOL 型,日本生产;X 射线能谱仪(EDS),阿美特克材料分析部生产;冷冻干燥机,FD-1A-50 型,上海比朗仪器制造

有限公司生产;超速离心机,TG22K 型,长沙东旺实验仪器有限公司生产;管式炉,OTF-1200X 型,合肥科晶材料技术有限公司生产。

羧甲基纤维素钠(CMCNa,800~1200 mPa)、氯化钠、氯化铟,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇,成都市科隆化学品有限公司生产;实验室用水均为去离子水。

## 2 实验方法

### 2.1 铟碳复合材料的制备

将 20 g 氯化钠溶于 100 mL 去离子水中至完全溶解;然后将 2 g 羧甲基纤维素钠粉末逐步加入到氯化钠溶液中至完全溶解形成胶黏状溶液。采用液氮将混合溶液冷冻后移入冷冻干燥机中进行 48 h 干燥。干燥后的样品研磨并加入到 20 mg/mL 的氯化铟乙醇溶液中,磁力搅拌一段时间后对混合溶液采用离心的方法去除乙醇,然后冷冻干燥得到 Sb/PC 白色粉末。将 Sb/PC 样品置于管式炉中,氮气气氛下 500℃ 煅烧 2 h 后收集黑色固体粉末,最后将黑色粉末多次清洗抽滤,干燥后收集的 Sb/PC-500 为样品 1。另采用商业羧甲基纤维素钠在氮气气氛下进行 500℃ 煅烧,后用盐酸溶液清洗得到的 C-500 作为对比样品 2;以及氯化钠和羧甲基纤维素钠的干燥混合固体在氮气气氛下煅烧得到的 PC-500 作为对比样品 3。

### 2.2 钠离子电池组装

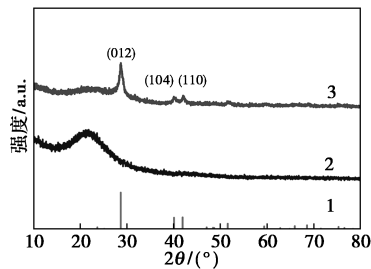
将制备的材料作负极材料,与乙炔黑、CMC(粘结剂)以 8:1:1 的质量比磨成浆料,真空干燥箱内 80℃ 过夜干燥。选用钠离子电池扣式电池壳 CR2025,在手套箱(高纯氮气气氛,水和氧的质量分数 <0.01 μg/g)中进行电池组装。组装过程为正极壳—含有活性物质的极片—隔膜(Whatman GF/D)—电解液(NaClO<sub>4</sub>/EC/PC/5% FEC)—钠片(阿拉丁,直径 14 mm)—镍网—负极壳,最后用压片机在 650 kg 的压力下压制扣式电池,进行电化学测试。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 分析

样品的 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,没有与 Sb 复合的 PC-500 样品在  $2\theta = 21.7^\circ$  附近出现不定形峰,对应于碳的(002)晶面。Sb/PC-500 在  $2\theta$  为  $28.67^\circ$ 、 $40.06^\circ$  和  $41.90^\circ$  处出现衍射峰,分别对应于铟(PDF#85-1322)的(012)、

(104)和(110)晶面,可以证明铈成功复合到碳材料中。

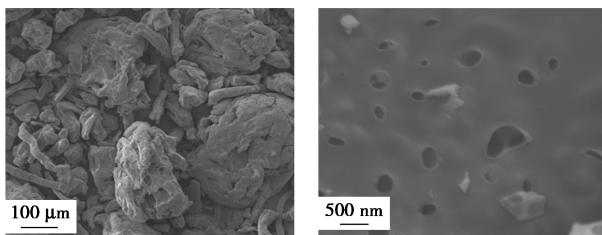


1—PDF85-1322;2—PC-500;3—Sb/PC-500

图1 铈/多孔碳及对比样 PC-500 XRD 图

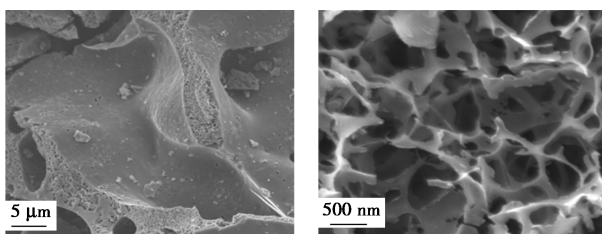
### 3.2 SEM 分析

对商业羧甲基纤维素钠及处理后的对比样品 2、3 进行扫描电镜分析,结果如图 2 所示。从图 2 (a)可以看出,商业 CMCNa 的原始样品呈现出尺寸较大的不规则的形貌,样品表面凹凸不平,没有明显的孔洞存在,各部位显示出一种实心状态。从图 2 (b)和图 2(c)中可以看出,纯 CMCNa 煅烧 500℃后用盐酸清洗后的样品 C-500 相比于原始商业 CMCNa,具有少量多孔结构,这是因为 CMCNa 在煅烧过程中产生的气体溢出后留下了孔洞。从图 2(d)中可以看出,采用氯化钠做模板与 CMCNa 混合冻干后煅烧 500℃的样品 PC-500 相比于没有氯化钠参与模板作用的样品 3 的扫描图片,材料具有非常明显的多孔结构,碳层厚度锐减,丰富的孔洞分布于整个样品中,材料显示出非常可观的多孔形貌。



(a)商业 CMCNa SEM 图

(b)C-500 SEM 图



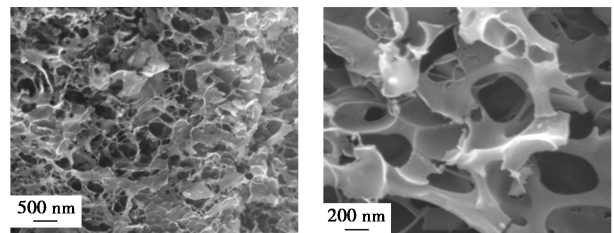
(c)C-500 SEM 图

(d)PC-500 SEM 图

图2 商业 CMCNa 及对比样品 2、对比样品 3 的 SEM 图

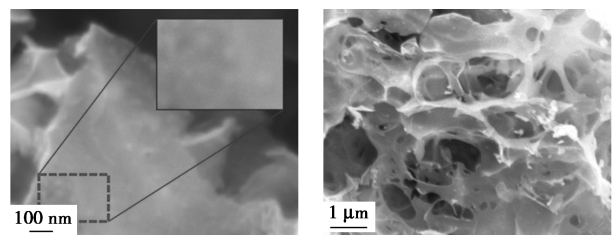
Sb/PC 煅烧 500℃后的 Sb/PC-500 样品形貌图及 EDS-Mapping 图如图 3 所示。从图 3(a)~图 3

(c)中可以看出,复合材料保持了图 2(d)中的多孔形貌,展现了复合材料 Sb/PC-500 的大量无序孔隙及薄层状样貌,而这些中孔或大孔的产生主要归因于氯化钠的模板作用<sup>[18]</sup>,同时碳的存在限制了铈的长大,也缓解了铈在钠化/去钠化过程中的体积膨胀问题<sup>[19]</sup>,从图 3(c)中还可以看出,大量纳米铈颗粒被包覆于无序的多孔碳中,表明材料复合较为均匀。材料中丰富的孔隙及厚度减小产生的薄层多孔碳可以为钠离子嵌脱运动过程提供快速通道。从图 3(e)~图 3(f)可以看出,铈、碳元素分布均匀。



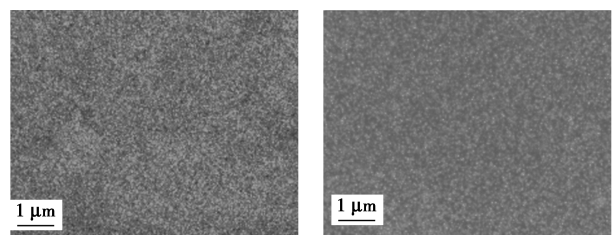
(a)Sb/PC-500 SEM 图

(b)Sb/PC-500 SEM 图



(c)Sb/PC-500 SEM 图

(d)Sb/PC-500 SEM 图



(e)Sb/PC-500 的 C 能谱图

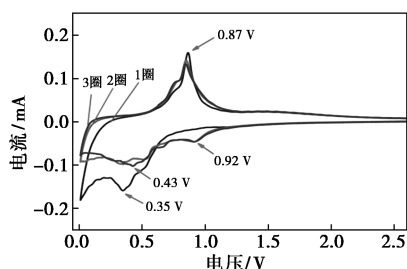
(f)Sb/PC-500 的 Sb 能谱图

图3 Sb/PC-500 的 SEM 图及 EDS-Mapping 图

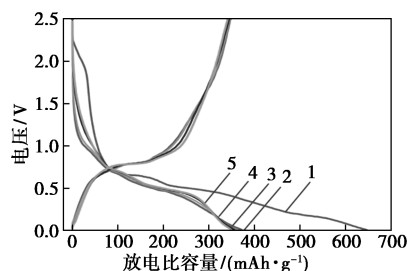
### 3.3 电化学性能分析

将 3 个样品作为钠离子电池负极对其进行电化学测试,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,第 1 圈中,电池初始放电过程首先在 0.35 V 电压附近出现 1 个还原峰,代表 SEI 膜的形成,Na 与 Sb 合金化形成  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ;随着充电过程的进行,发现在 0.87 V 附近出现了 1 个氧化峰,这是放电产物  $\text{Na}_3\text{Sb}$  随着  $\text{Na}^+$  脱出发生氧化反应生成结晶铈的过程<sup>[20]</sup>。第 2 圈放电曲线在 0.92~0.35 V 的放电区域,对应于 Sb 的合金化反应<sup>[21]</sup>。第 2、3 圈充放电曲线重合度较高,表明该电极材料具有良好

的可逆性,也与后面分析的电池具有稳定的循环性能相符。

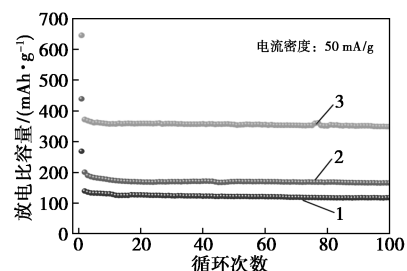


(a) Sb/PC-500 样品 CV 图



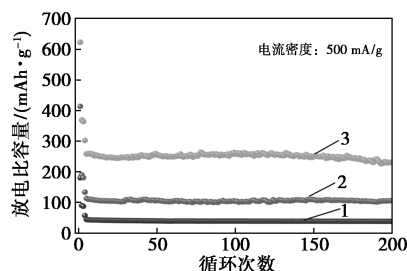
1—1 圈;2—2 圈;3—10 圈;4—50 圈;5—100 圈

(b) Sb/PC-500 样品在第 1、2、10、50、100 圈的充放电曲线



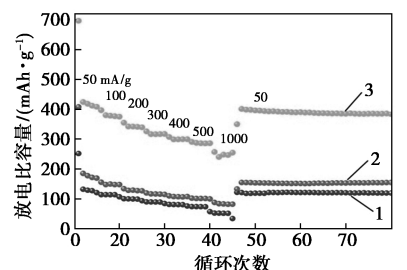
1—C-500;2—PC-500;3—Sb/PC-500

(c) 小电流循环性能对比图



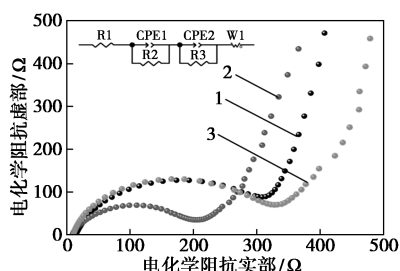
1—C-500;2—PC-500;3—Sb/PC-500

(d) 大电流循环性能对比图



1—C-500;2—PC-500;3—Sb/PC-500

(e) 倍率性能对比图



1—C-500;2—PC-500;3—Sb/PC-500

(f) 阻抗对比图

图 4 样品 Sb/PC-500、对比样品 PC-500 和对比样品 C-500 电化学测试结果

从图 4(b) 中可以看出,样品 Sb/PC-500 在 0.8 V 处出现了铈的平台,证明铈的加入使复合材料的放电平台得到延展,电池的首次放电及充电容量分别为 645.3、344.3 mAh/g,首次库伦效率为 53.4%。较低的容量保持率是因为电解液发生了分解以及生成了不可逆的固体电解质界面膜。从图 4(c)~图 4(d) 中可以看出,Sb/PC-500 负极表现出优异的循环稳定性,在 50 mA/g 电流密度下,电池在第 10 圈、50 圈的可逆容量分别为 357.3、355.7 mAh/g,即使在进行 100 次循环后,仍可以保持 349.3 mAh/g 的可逆容量。相对于样品 C-500 在同电流密度下循环 100 次后的 117.6 mAh/g 的放电容量以及样品 PC-500 的 165.5 mAh/g 的容量,复合材料表现出其高容量优势。同时,以氯化钠作为模板制备的多孔碳相对于纯碳材料的电池性能也有所提升,这是因为多孔的存在会暴露更多的活性位点,使得电解液与材料的接触面积增加,缩短了离子的扩散通道,促进电子迁移。同理,对比 500 mA/g 的电流密度下的电池性能,结果也显示样品 Sb/PC-500 具有优异的储钠性能。从图 4(e) 中可以看出,复合样品 Sb/PC-500 相比对比样品 PC-500、C-500 在倍率性能上得到了极大改善,在 1 A/g 的电流密度下可以达到 250 mAh/g 的放电容量,并且在经过不同倍率循环后,回到小电流密度下运行电池仍然可以保持 380 mAh/g 的容量。

从图 4(f) 中可以看出,经过氯化钠造孔的对比样品 PC-500 的阻抗要小于纯碳材料的阻抗,Sb/PC-500 的阻抗相对于对比样品阻抗稍有增加。这因为孔隙的增加会促进钠离子扩散,从而使得电极材料的电阻值减小;而对于复合材料 Sb/PC-500,铈作为半导体材料和碳进行复合后,会增大电极材料的电阻。

## 4 总结

选择羧甲基纤维素铈作为制备铈碳复合材料的前驱体,加入氯化钠做盐模板,采用一步煅烧法成功制备得到了纳米铈金属被多孔碳包覆的铈/多孔碳复合材料。通过X射线衍射及扫描电镜证明,纳米铈成功与多孔碳复合并被均匀包覆在碳材料中。将复合材料做负极组装成钠离子电池进行电化学测试,材料表现出良好的循环性能,在50 mA/g电流密度下循环100次后仍然可以保持350 mAh/g的可逆容量。采用多孔碳与铈复合的方法,提高了铈的导电性,为铈的体积膨胀提供了空间,缩短了钠离子的扩散路径,稳定电极结构,从而使电池的性能得到大幅提升。

### 参考文献

- [1] Wang T, Su D, Devaraj S, *et al.* Electrode materials for sodium-ion batteries: Considerations on crystal structures and sodium storage mechanisms[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, (1): 200-237.
- [2] Balogun M S, Yang L, Qiu W, *et al.* A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes[J]. *Carbon*, 2016, (98): 162-178.
- [3] Mei Y, Huang Y, Hu X. Nanostructured Ti-based anode materials for Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, (4): 12001-12013.
- [4] Yang X, Zhu Y, Wu D, *et al.* Yolk-shell antimony/carbon: Scalable synthesis and structural stability study in sodium ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, (18): 2111391.
- [5] Zhang M, Ouyang L, Zhu M, *et al.* A phosphorus and carbon composite containing nanocrystalline Sb as a stable and high-capacity anode for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, (8): 443-452.
- [6] Wang Y, Wang Q, Wu J, *et al.* Design of antimony nanocomposite for high areal capacity sodium battery anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics*, 2022, 914: 165336.
- [7] Liu Z, Song T, Paik U. Sb-based electrode materials for rechargeable batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, (6): 8159-8193.
- [8] Ruiz O, Cochrane M, Li M, *et al.* Enhanced cycling stability of macroporous bulk antimony-based sodium-ion battery anodes enabled through active/inactive composites[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(31): 1801781.11.
- [9] Liu Y, Zhou B, Liu S, *et al.* Galvanic replacement synthesis of highly uniform Sb nanotubes: Reaction mechanism and enhanced sodium storage performance[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5885-5892.
- [10] Song J, Yan P, Luo L, *et al.* Yolk-shell structured Sb@C anodes for high energy Na-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, (40): 504-51.
- [11] Gu J, Du Z, Zhang C, *et al.* Liquid-phase exfoliated metallic antimony nanosheets toward high volumetric sodium storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700447.
- [12] Zeng G, Zhou B, Yi L, *et al.* Green and facile fabrication of hierarchical N-doped porous carbon from water hyacinths for high performance lithium/sodium ion batteries[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, (2): 855-861.
- [13] Zhang T, Li C, Wang F, *et al.* Recent advances in carbon anodes for sodium-ion batteries [J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(10): e202200083.
- [14] Ni Y, Zhou X, J, *et al.* Lyophilization-free engineering of polyelectrolyte monolith by an ice-dissolving-complexation method [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(35): 2103818.
- [15] Liu L, Tian Y, Abdussalam A, *et al.* Hard carbons as anodes in sodium-ion batteries: Sodium storage mechanism and optimization strategies[J]. *Molecules*, 2022; 27(19): 6516.
- [16] Zhou X, Dai Z, Bao J, *et al.* Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(44): 13727-13731.
- [17] Ying X, Lee S H, Sun Y K. The application of metal sulfides in sodium ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7(3): 1601329.
- [18] Zhang, Huang, Lin-Bo, *et al.* Sodium chloride-assisted green synthesis of a 3D Fe-N-C hybrid as a highly active electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. 2016, (4): 7781-7787.
- [19] Han J, Liu D, Liu S, *et al.* A Collaborative strategy for encapsulating Sb nanoparticles into porous carbon toward high and stable sodium storage [J]. *Social Science Electronic Publishing*, 2022, 921: 166054.
- [20] He J, Wei Y, Zhai T, *et al.* Antimony-based materials as promising anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, (2): 437-455.
- [21] Zhang X, Li P, Zang R, *et al.* Antimony/porous biomass carbon nanocomposites as high-capacity anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chem Asian J*, 2016, 12(1): 116-121. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>