

文章编号:1673-9981(2021)04-0393-06

一维磷酸锑纳米纤维的制备及其电化学性能研究

王学文,张 伟,陈 通

广东工业大学 材料与能源学院,广州市低维材料与储能器件重点实验室,广东 广州 510006



摘 要: 为了改善磷酸锑作为钠离子电池负极材料的电化学性能,利用静电纺丝技术巧妙地将纳米化、纳米结构设计结合在一起,在空气气氛中经热处理合成了一种一维磷酸锑纳米纤维($\text{SbPO}_4\text{/NFs}$)。实验结果表明: $\text{SbPO}_4\text{/NFs}$ 作为钠离子电池负极材料,在500 mA/g电流密度下循环100圈后可逆比容量依然有300 mA·h/g;在5 A/g大电流密度下可逆比容量仍然保持有242 mA·h/g,1 A/g电流密度下循环300圈后可逆容量为126 mA·h/g。 $\text{SbPO}_4\text{/NFs}$ 复合材料的优越电化学性能表明,其具有很好的实际应用前景。

关键词: 钠离子电池;静电纺丝; SbPO_4

中图分类号:TKO

文献标识码:A

引文格式:王学文,张伟,陈通.一维磷酸锑纳米纤维的制备及其电化学性能研究[J].材料研究与应用,2021,15(4):393-398.
WANG Xuewen,ZHANG Wei,CHEN Tong. Preparation of one-dimensional antimony phosphate nanofibers and their electrochemical properties[J]. Materials Research and Application,2021,15(4):393-398.

由于优异的电化学性能,可充电锂离子电池(LIBs)作为便携式电子产品、混合动力/纯电动汽车(EVs)等的主要储能装置,已得到广泛而成功的利用。然而,锂离子电池面临的挑战之一是锂资源有限,这增加了其成本,阻碍了进一步的大规模应用^[1]。相比之下,天然丰富且价格低廉的钠则更容易从地壳和海水中获得,因此钠离子电池(SIBs)被认为是替代LIBs的一种有吸引力的未来二次电池。虽然SIBs的结构和工作原理与LIBs相同,但其使用的原材料成本较低且较为丰富,这使得SIBs在下一代大规模电能存储方面具有强大的优势^[2]。虽然SIBs的电化学原理与LIBs非常接近,但由于 Na^+ 的离子半径较大(Na^+ 半径约1.06 Å, Li^+ 半径约0.76 Å),很大程度上延缓了离子扩散,并在嵌钠/脱钠过程中引起电极材料的严重体积膨胀,限制了电极材料的循环稳定性及使用寿命,从而也限制了SIBs的循环稳定性和倍率性能^[3-5]。

合适的负极材料是SIBs获得具有优异电化学性能的关键之一。迄今为止,各种SIBs阳极材料已受到广泛关注,包括金属硫化物、磷化物和合金等^[6]。与其他候选材料相比,基于合金化反应的负极材料总是表现出较高的理论容量,如Sb, Sb_2S_3 ,Sn和 SnS_x 等^[7-9],然而这些材料在循环过程中往往会发生大量的体积变化和大的结构应变/应力,这很容易导致结构破坏及颗粒粉碎,从而导致性能下降。在这种情况下如何在循环时保持结构成为首要问题。与氧化物和硫化物相比,磷酸盐受到的关注要少得多,但其作为负极材料确实显示出了广阔的应用前景。首先,大块和稳定的 PO_4^{3-} 阴离子材料可以缓冲循环时的体积变化而促进循环稳定性,虽然在嵌钠过程中原位产生的 Na_2O 和 Na_2S 可能具有类似的效果,但理论上增强效果不能与 Na_3PO_4 相比。由于放电反应产生的 Na_3PO_4 被报道为离子导体^[10],因此它可以减少Na离子的扩散势垒并促进

收稿日期:2021-03-23

基金项目:国家自然科学基金(51920105004);广东省基础与应用基础研究基金项目(2020A1515110401)

作者简介:王学文(1996-),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要研究方向为新能源材料与器件,Email:1642127281@qq.com

反应动力学. 其次,在充放电过程中产生的金属或合金 Sb , Na_xSb , Sn , Na_xSn , 可导致三维电子通路. 再次,磷酸盐具有电化学活性的各种晶体结构,如层状结构(SbPO_4)和 NASICON 结构($\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$)等^[11-13]. 由于电极材料的结构对电化学性能有显著的影响,因此测试不同结构中的磷酸盐是必要的且重要的,所有这些特征都使得对磷酸盐的研究具有吸引力.

以三氯化锑为锑源,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为聚合物基体,利用静电纺丝技术结合后续的空气热中处理,可简便且有效的制备一维磷酸锑纳米纤维(ZnSe@NCNFs). 一维的纳米纤维结构,加上 SbPO_4 纳米粒子具有协同作用,可有效地提高材料的电子传导,同时又起到纳米化的作用,从而有效的提高 SbPO_4 作为钠离子电池负极材料的电化学性能.

1 试验部分

1.1 原料

SbCl_3 (Aladdin, 99.9% metals basis)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aladdin, 99%)、PVP(分子量 130 万)、水为去离子水、DMF (Aladdin, 99.5%).

1.2 材料的制备

$\text{SbPO}_4@NFs$ 合成. 为了控制纺丝过程中的湿度,防止锑盐在纺丝过程中吸水,将整个静电纺丝过程的温度控制在 40°C 左右. 首先将 SbCl_3 (2 mmol), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (2 mmol), PVP (0.8 g), H_2O (0.5 mL) 和 DMF (9 mL) 混合,并在室温下剧烈搅拌 12 h,配制出无色透明的纺丝溶液. 然后将注射器针头和接收平板之间的距离调整为 15 cm,并施加 15 kV 的高电压,以 0.05 ml/min 的恒定流速对纺丝溶液进行静电纺丝. 随后,将收集的薄膜在 80°C 的真空烘箱中干燥 12 h. 最后,将烘干的薄膜在马弗炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在空气气氛下于 450°C 条件下热处理 2 h 后自然冷却,最终所得样品命名为 $\text{SbPO}_4@NFs$.

1.3 仪器及表征

用场发射扫描电子显微镜(SEM)对纺丝热处理后的样品进行形貌分析,用场发射透射电子显微镜(TEM)对热处理后的样品进行高分辨晶格观察和元素分析,用 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的相组成,用拉曼测试仪(Raman)测定样品中碳的存在形式.

1.4 电化学测试

$\text{SbPO}_4@NFs$ 作为钠离子电池负极材料,电化学测试是用组装在充满氩气的手套箱($\text{O}_2 < 0.01$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.01$ ppm)中的扣式半电池(CR2032)来进行的,以金属钠片作为对电极. 首先将 80% 的活性材料($\text{SbPO}_4@NFs$)及 10% 的炭黑(Super P)和 10% 的聚合物粘结剂(聚偏氟乙烯 PVDF)置于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中并混合均匀制备成浆料,然后将得到的浆料均匀地涂覆在铜箔上,并在 80°C 的真空烘箱中干燥 12 h,铜箔上活性材料的负载质量约为 $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$. 将 1.0 mol/L 的高氯酸钠(NaClO_4)溶于碳酸丙烯酯(PC)中,制成电解液;碳酸氟乙烯(FEC)作为添加剂,加入量为 5%;玻璃纤维滤膜(Whatman)作为电池隔膜,其直径为 16 mm. 循环伏安曲线(CV)在 Autolab 的电化学工作站上测试,在 NEWARE 电池测试仪上进行 0.01~1.5 V 电压范围内的恒电流充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝前驱体纳米纤维的形貌分析

在调整好纺丝各个参数(接收距离、温度、电压和推注速度)后,对收集到的静电纺丝前驱体纳米纤维进行形貌分析. 图 1 为不同放大倍数下的 SEM 图片. 从图 1 可以很明显的看到,所得纺丝前驱体纳米纤维的平均直径约为 200 nm,纤维的大小比较均匀,并且单根纳米纤维都是连续的,其长度可达微米级别.

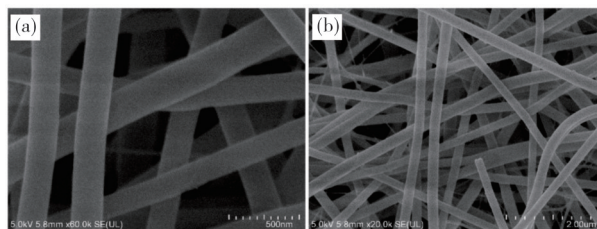


图 1 20 万倍(a)和 5 万倍(b)条件下静电纺丝前驱体纳米纤维的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the precursor nanofibers of electrospinning under the conditions of 200,000 times (a) and 50,000 times (b)

2.2 $\text{SbPO}_4@NFs$ 的形貌分析

图 2 为 $\text{SbPO}_4@NFs$ 的 SEM 图. 从图 2 可见,

在马弗炉中热处理后得到的 $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 的一维纳米结构保持非常的完整,并且纤维大小比较均匀,平均直径约为 120 nm,相比于热处理之前的前驱体纳

米纤维有所缩小.这是由于在空气气氛中热处理后,聚合物基体发生热解.

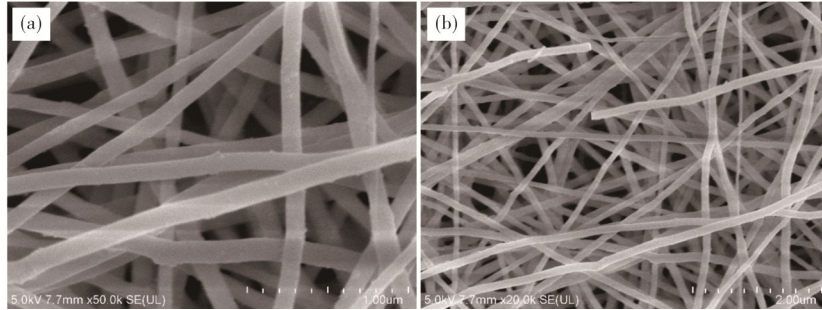


图 2 10 万倍(a)和 5 万倍(b)条件下 $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ under the conditions of 100,000 times (a) and 50,000 times (b)

2.3 材料的 XRD 和 Raman 分析

图 3 为 $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 的 XRD 及拉曼光谱图. 从图 3(a)可见,烧结出来的样品的 X 射线衍射峰均能与标准 PDF 卡片#71-2275 对上,说明所得样品为磷

酸锑的纯相,并无其它杂相.为了进一步分析样品中碳的存在形式,进行了样品的拉曼光谱测试,其拉曼光谱图如图 3(b)所示.从图 3(b)可见,有明显的两个碳峰 D 峰和 G 峰.

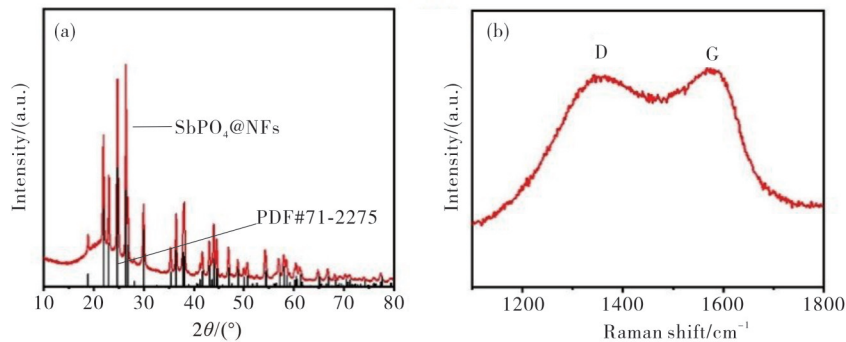


图 3 $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 的 XRD 图(a)及拉曼光谱图(b)

Fig. 3 XRD (a) and Raman spectra (b) of $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$

2.4 材料的透射及元素分析

图 4 为 $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 的 TEM,HRTEM,HADDF 和元素分析图.从图 4(a)可见, $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 为实心纳米纤维结构.从图 4(b)可见:晶格间距约为 0.34 nm,对应着(020)晶面; SbPO_4 以纳米颗粒的形式存在,直径大小为 5~20 nm.图 4(c)为 HADDF 图像,图 4(d)~图 4(f)对应着 Sb,P 和 O 的元素分布.从图 4(c)~图 4(f)可见,各元素在一维纳米纤维均匀分布.

2.5 材料的电化学性能测试

图 5 为 $\text{SbPO}_4@\text{NFs}$ 样品在 0.2 mV/s 扫速下所测得的前 5 圈的 CV 曲线.从图 5 可见:在第一个循环中,在 0.75 V 处的阴极峰与 SbPO_4 还原成金属 Sb 及电解质分解和形成固体电解质界面(SEI)有关^[14],在约 0.25 V 处产生的阴极峰与 Na 形成 Na_xSb 合金有关,并且与该合金反应的报道一致^[15],在首圈充电过程中只有一个宽而强的阳极峰约在 0.75 V 处,这可以归因于 Na_xSb 合金的去钠化^[16];

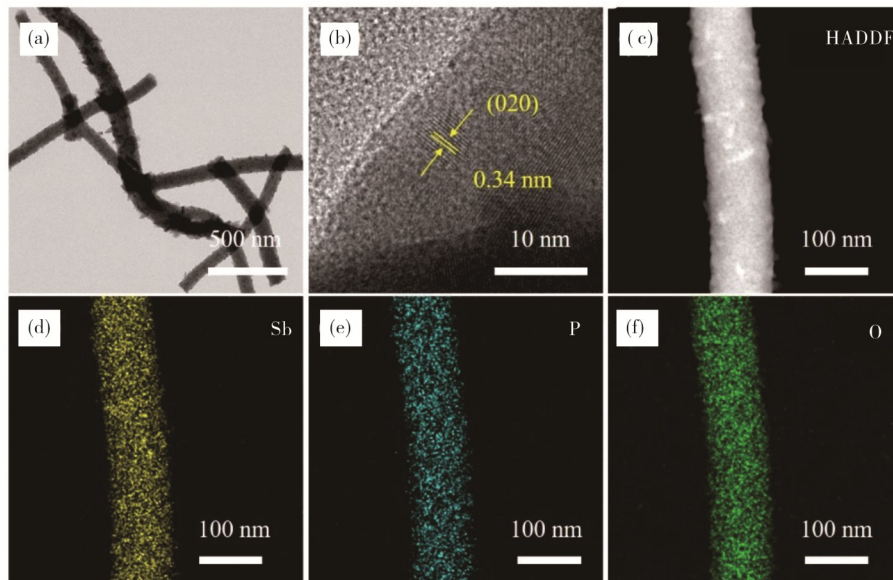


图4 SbPO_4 @NFs的TEM图(a),HRTEM图(b),HADDF图(c)及元素分析图(d)~(f)

Fig. 4 TEM (a), HRTEM (b), HADDF (c) and element maps (d-f) images of SbPO_4 @NFs

在第二个循环中,0.75 V处的阴极峰消失,但在0.3 V处出现的另一个峰源于Sb的合金化反应^[17],在0.2 V处的阴极峰可能来自在第一次放电期间没有完全反应的剩余Sb,与阴极峰的变化相比阳极峰的变化幅度较小;在第三个周期后,阴极峰值基本合并成一个峰,CV曲线变得几乎相同,这意味着一个好的电化学稳定性。

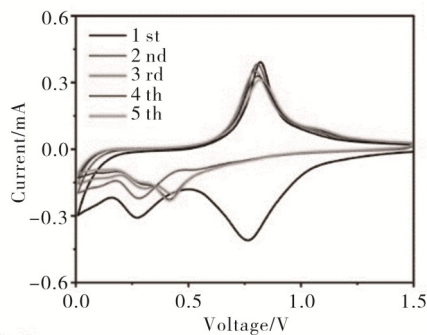


图5 SbPO_4 @NFs的CV曲线

Fig. 5 CV curves of SbPO_4 @NFs

图6为 SbPO_4 @NFs样品前4圈充放电曲线。从图6可见:其首圈放电比容量可达1280 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,但充电比容量只有396 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,对应的首圈库伦效率只有约31%,之后每圈的库伦效率接近100%,这与CV曲线保持一致;在经后几圈循环后,其重放电

曲线基本重合。

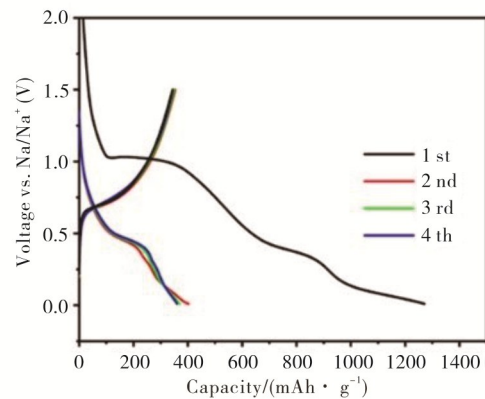


图6 SbPO_4 @NFs样品充放电曲线

Fig. 6 Discharge/charge profiles of SbPO_4 @NFs at 0.1 A/g

图7为 SbPO_4 @NFs样品在0.1 A/g电流密度下,活化10圈后的在0.5 A/g电流密度下的循环性能图。从图7可见,在循环100圈后可逆比容量仍然有300 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

图8为 SbPO_4 @NFs样品在不同电流密度下的倍率性能图。从图8可见:在0.1,0.2,0.5,1,2和5 A/g电流密度下的平均比容量分别为378,365,325,300,291和242 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$;当再回到0.1 A/g电流密度下时,其比容量仍然能有352 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,说明

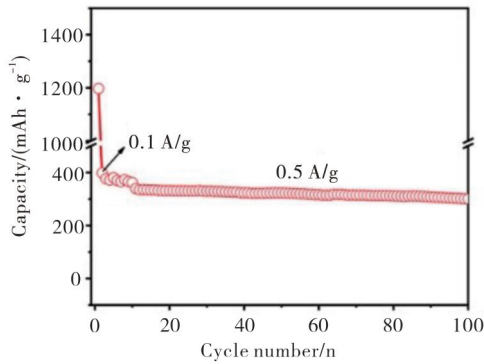


图7 SbPO₄@NFs样品0.5 A/g电流密度下的循环性能图
Fig. 7 Cycling performance of SbPO₄@NFs at 0.5 A/g

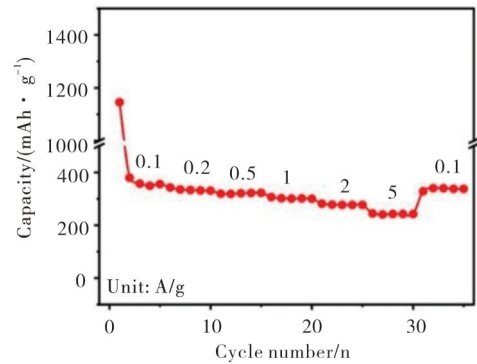


图8 SbPO₄@NFs样品不同电流密度下的倍率性能图
Fig. 8 Rate performance of SbPO₄@NFs

其稳定性能很好。

图9为SbPO₄@NFs样品在0.1 A/g电流密度下活化10圈后在1 A/g电流密度下的循环性能图。

从图9可见,循环300圈后SbPO₄@NFs样品的可逆比容量为126 mA·h/g,说明所制备的SbPO₄@NFs具有良好的循环性能和倍率性能。

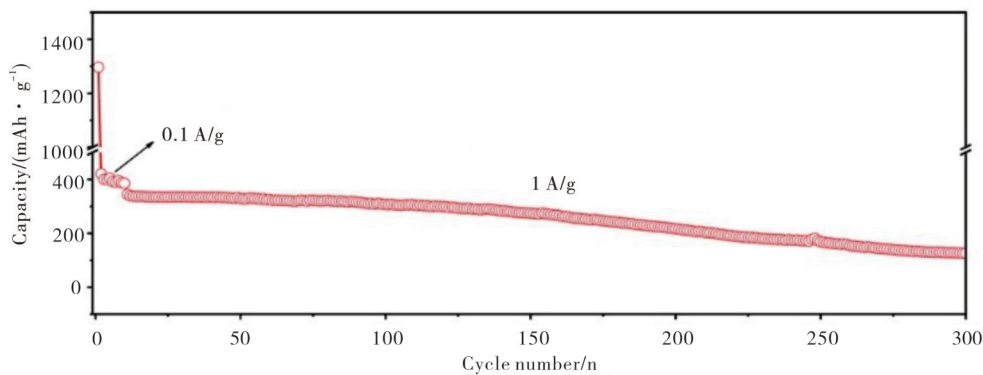


图9 SbPO₄@NFs样品在1 A/g电流密度下的循环性能图
Fig. 9 Cycling performance of SbPO₄@NFs at 1 A/g

3 结论

通过简单的静电纺丝成功地制备了大小尺寸比较均匀的SbPO₄@NFs。得益于一维纳米纤维结构的SbPO₄协同效应,SbPO₄@NFs作为钠离子电池负极材料而表现出了优越的循环和倍率性能,在500 mA/g电流密度下循环100圈后可逆比容量依然有300 mA·h/g,在5 A/g大电流密度下的可逆比容量仍然保持有242 mA·h/g。值得一提的是,在1 A/g电流密度下循环300圈后,其可逆容量为126 mA·h/g。此合成SbPO₄@NFs的思路,可推广应用于制备其它金属磷酸盐化合物。

参考文献:

- [1] 黄洋洋,方淳,黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报,2021,49(2):256-271.
- [2] XU E, ZHANG Y, WANG H, et al. Ultrafast kinetics net electrode assembled via MoSe₂/mxene heterojunction for high-performance sodium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123839.
- [3] XIAO Y, SU D, WANG X, et al. CuS microspheres with tunable interlayer space and micropore as a high-rate and long-life anode for sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(22): 1800930.
- [4] 赵度,郑乔天,吴修龙,等. 钠离子电池负极材料的研究与发展[J]. 成都大学学报:自然科学版, 2020, 39(3): 298-303.

- [5] GRISHANOV D A, MIKHAYLOV A A, MEDVEDEV A G, et al. Synthesis of high volumetric capacity graphene oxide-supported tellurantimony Na- and Li-ion battery anodes by hydrogen peroxide sol gel processing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512:165-171.
- [6] LI Y, LU Y, ZHAO C, et al. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 7:130-151.
- [7] CHO E, SONG K, PARK M H, et al. SnS 3D flowers with superb kinetic properties for anodic use in next-generation sodium rechargeable batteries [J]. *Small*, 2016, 12(18):2510-2517.
- [8] YU D Y W, PRIKHODCHENKO P V, MASON C W, et al. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2013, 4 (1) : 2922.
- [9] XIONG X, WANG G, LIN Y, et al. Enhancing sodium ion battery performance by strongly binding nanostructured Sb_2S_3 on sulfur-doped graphene sheets [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12):10953-10959.
- [10] YIN W G, LIU J, DUAN C G, et al. Superionicity in Na_3PO_4 : A molecular dynamics simulation [J]. *Physical Review B*, 2004, 70(6):064302.
- [11] ZHANG Y, ZHU P, HUANG L, et al. Few-layered SnS_2 on few-layered reduced graphene oxide as Na-ion battery anode with ultralong cycle life and superior rate capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(3):481-489.
- [12] HU P, MA J, WANG T, et al. NASICON-structured $NaSn_2(PO_4)_3$ with excellent high-rate properties as anode material for lithium ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19):6668-6674.
- [13] BEHM M, IRVINE J T S. Influence of structure and composition upon performance of tin phosphate based negative electrodes for lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(11):1727-1738.
- [14] SOTO F A, YAN P, ENGELHARD M H, et al. Tuning the solid electrolyte interphase for selective Li- and Na-ion storage in hard carbon [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18):1606860.
- [15] YANG C, LI W, YANG Z, et al. Nanoconfined antimony in sulfur and nitrogen co-doped three-dimensionally (3D) interconnected macroporous carbon for high-performance sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2015, 18:12-19.
- [16] DARWICHE A, MARINO C, SOUGRATI M T, et al. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (51) : 20805-20811.
- [17] HE M, KRAVCHYK K, WALTER M, et al. Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate Li-ion and Na-ion battery anodes: Nano versus bulk [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(3):1255-62.

Preparation of one-dimensional antimony phosphate nanofibers and their electrochemical properties

WANG Xuewen, ZHANG Wei, CHEN Tong

School of Materials and Energy, Guangzhou Key Laboratory of Low-Dimensional Materials and Energy Storage Devices, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: In order to improve the electrochemical performance of antimony phosphate as anode material for sodium ion batteries, this paper cleverly combines nanosizing and nanostructure design using electrospinning technology. An one-dimensional antimony phosphate nanofiber ($SbPO_4@NFs$) was heat treated and synthesized in air by a simple electrospinning method. $SbPO_4@NFs$ as an anode material for sodium ion batteries still had a reversible specific capacity of $300 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ after 100 cycles at 500 mA/g . More importantly, the reversible specific capacity remains $242 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at a high current density of 5 A/g . It is worth mentioning that the reversible capacity after 300 cycles at a current density of 1 A/g is $126 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. The superior electrochemical properties indicate that this $SbPO_4@NFs$ composite has good prospects for practical applications.

Key words: sodium ion battery; electrospinning; $SbPO_4$