

去合金化制备具有高循环稳定性的纳米多孔 Sb/MCNT 储钠负极材料

曾凡鑫, 刘 创, 曹余良

(武汉大学 化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘 要: 为提升 Sb 基负极材料的储钠循环性能, 通过简单的两步法(机械辅助化学合金化和酸溶解去合金化)制备纳米化和多孔化的去合金锑/多壁碳纳米管(De-Sb/MCNT)复合物, 采用不同方法表征材料的物理化学性质和储钠电化学性能。结果显示, De-Sb/MCNT 材料的可逆比容量达到 $408.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), 首周库仑效率为 69.2%; 在 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 330 周后, 容量保持率仍可达 88%, 展现出优异的储钠循环性能。这得益于机械辅助化学合金化/酸溶解去合金化对商品化 Sb 的“预粉化”作用, 促进了材料的纳米化和多孔化, 缓解了充放电过程中的体积膨胀, 实现了高的循环稳定性。这种常温合金化/去合金化的方法为制备循环稳定的储钠合金负极材料提供了新的途径。

关 键 词: Sb; 钠离子电池; 机械球磨; 去合金化; 循环稳定性

中图分类号: O646 文献标志码: A

Sodium Storage Behavior of Nanoporous Sb/MCNT Anode Material with High Cycle Stability by Dealloying Route

ZENG Fanxin, LIU Chuang, CAO Yuliang

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: To improve the cycle performance of Sb-based anode materials for sodium storage, a simple two-step method (mechanical assisted chemical alloying and acid dissolution dealloying) is proposed to prepare nano sized and porous antimony/multi-walled carbon nanotube (De-Sb/MCNT) composite. Different methods were employed to characterize the physicochemical and electrochemical properties of De-Sb/MCNT material as anode for sodium storage. The results show that compared to the Raw-Sb/MCNT obtained by direct ball milling of commercial raw Sb and MCNT, the De-Sb/MCNT material exhibits better cycle performance of sodium storage. At a current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the De-Sb/MCNT delivers the reversible specific capacity of $408.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with the initial Coulombic efficiency of 69.2%. After 330 cycles at $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the capacity retention rate can still retain 88%. The superior cycle performance of De-Sb/MCNT benefits from the “pre-pulverization” effect of mechanically-assisted chemical alloying/acid dissolution dealloying on commercial Sb, which promotes the nanocrystallization and porosity of the material. The De-Sb/MCNT relieves the volume expansion during charging and discharging, thus achieving excellent cycle stability. This dealloying process at ambient temperature is expected to provide a new approach for

收稿日期: 2021-02-21; 收到修改稿日期: 2021-04-05; 网络出版日期: 2021-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20249, 21673165)

National Natural Science Foundation of China (U20A20249, 21673165)

作者简介: 曾凡鑫(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: fxzeng1117@126.com

ZENG fanxin(1995-), male, Master candidate. E-mail: fxzeng1117@126.com

通信作者: 曹余良, 教授. E-mail: ylcao@whu.edu.cn

CAO Yuliang, professor. E-mail: ylcao@whu.edu.cn

sodium storage of alloy anode materials with prolonged and stable cycles.

Key words: Sb; sodium ion battery; mechanical ball milling; dealloying; cycle stability

发展电动汽车和电化学规模储能是解决能源短缺和环境污染等问题的重要途径。在各种储能技术中,锂离子电池由于具有高能量密度和长循环寿命而备受青睐。但锂资源受限于储量少且分布不均,难以同时支撑电动汽车和规模储能两大领域的发展^[1]。由于钠资源储量丰富,价格低廉,电化学离子储存性质与锂相近,因此,钠离子电池更适于大规模储能应用。硬碳材料是最具应用潜力的储钠负极材料,然而其嵌钠容量有限,且嵌钠平台非常接近析钠电位,可能造成潜在的安全隐患^[2]。相对于碳基材料而言,合金类负极具有比容量大和氧化还原电势高的优势。其中 Sb 基负极材料具有高达 $660 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比容量、 $\sim 0.6 \text{ V}(\text{vs Na/Na}^+)$ 的氧化还原电势和较可逆的储钠反应^[3],是合金储钠负极的首选。但是 Sb 基材料与 Na 进行电化学反应过程中需承受 293% 的体积变化,材料在充放电过程中反复膨胀/收缩,逐渐粉化破裂,最终失去导电接触,造成容量大幅衰减。其次,材料反复破裂也导致 SEI 膜不断生长,使得材料离子和电子传导性变差,这些都造成 Sb 基负极材料的循环稳定性不佳。

针对 Sb 基材料粉化导致的循环稳定性差的问题,研究者们做了大量的工作,常用的方法包括设计纳米缓冲结构、碳包覆、合金化^[4-8]以及改进粘结剂^[9-11]等。其中纳米化缓冲结构预留了体积膨胀的空间,能够减少颗粒的破裂^[12],从而提高材料循环稳定性。Liu 等^[13]通过恒流置换反应获得中空 Sb 纳米管,在 6000 周的长循环后比容量仍呈现 $342 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Hou 等^[14]以 Zn 微球为模板,通过置换反应获得多孔的中空 Sb 微球,100 周后仍具有 $617 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。Liu 等^[15]通过高温熔融的方式合成 AlSb 合金,并通过 NaOH 刻蚀 Al 得到多孔的纳米 Sb,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下实现了 200 周的稳定循环。Li 等^[16]通过类似的熔融合金/去合金的方式得到纳米多孔 Sb、层状纳米 Sb 和纳米颗粒 Sb,其中层状纳米锑在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下能稳定循环 100 周。另外,已有研究指出,仅减小粒径并不能完全解决合金的机械不稳定性问题^[17],而引入导电碳则具有缓冲体积膨胀、增强颗粒间的导电性以及减少颗粒团聚等多重优点,如采用球磨法^[18-21]、液相剥离法^[22]、溶胶-凝胶法^[23-24]、模板法^[25]、微波等离子体增强化学气相沉积^[26]等制备碳包覆的 Sb 基材料都表现出较为优异的循环性能。通

过上述纳米化和碳包覆能够提高 Sb 基材料的循环稳定性,然而部分过程较为复杂或涉及高温过程,因此,发展简单的纳米化、多孔化和碳包覆 Sb 基材料制备技术对其进一步应用具有实用意义。

在本工作中,通过简单的高能球磨获得 AlSb 合金,然后采用酸化去合金得到多孔 Sb 纳米颗粒,进一步通过与多壁碳纳米管(MCNT)球磨获得去合金化的 Sb/MCNT 复合物(De-Sb/MCNT)。相比于直接球磨获得的商品化原料 Sb/MCNT(Raw-Sb/MCNT),De-Sb/MCNT 具有更优异的循环性能,这为低成本制备高循环性能的储钠合金负极材料提供了一种高效易行的方式。

1 实验方法

1.1 材料制备

1.1.1 De-Sb 的合成

通过高能球磨 Al(Alfa Aesar, 99.5%)和 Sb(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,化学纯)合成 AlSb 合金,随后采用盐酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶解去合金化两步得到 De-Sb。按照化学计量比 1:1 将 Al 粉和 Sb 粉加入 80 mL 不锈钢球磨罐中,球料比约 20:1,摆振频率为 1200 r/min,在 Ar 保护下球磨 6 h,得到 AlSb 合金。然后,在室温下,采用 8 mol/L 的盐酸对 AlSb 合金进行去合金化处理,直到没有明显的气泡产生。将样品用乙醇和去离子水洗至中性,然后在 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h,即得到去合金化 Sb(De-Sb)。不做处理的商品原料 Sb 记为 Raw-Sb。

1.1.2 De-Sb/MCNT 的合成

将上述得到的 De-Sb 和 MCNT(中国科学院成都有机化学有限公司,99.9%)按照质量比 8:2,摆振频率 1200 r/min,在 Ar 气保护下高能球磨(南京南大仪器有限公司,QM3C) 6 h,得到 De-Sb/MCNT 材料,制备过程如图 1 所示。对于 Raw-Sb/MCNT 材料,除了 Sb 前体为未经处理的 Raw-Sb 外,其余制备步骤相同。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE)对样品物相进行检测,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)对

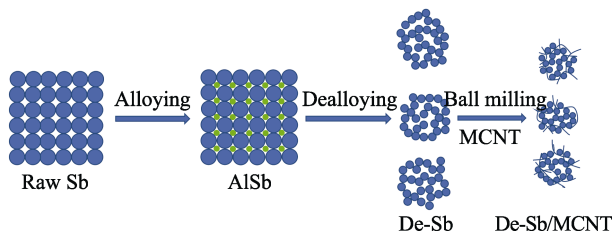


图 1 De-Sb/MCNT 复合物合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the synthetic process of De-Sb/MCNT composite

样品表面元素价态进行检测。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss Merlin Compact)对样品表面形貌和元素分布进行分析。通过透射电镜(TEM, TF20)对样品微观形貌和物相进行观测。采用激光显微拉曼光谱仪(Renishaw in Via, Renishaw)探究碳的成键状态。采用比表面分析仪(Physichem, iPore 400 型)测试样品的比表面积和孔径分布。

1.3 电化学测试

由质量比为 8 : 1 : 1 的活性材料、导电炭黑 Super P 和粘结剂聚丙烯酸组成工作电极, 电极的载量为 $0.85\sim 1.0\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。浆料混匀后涂布在 Cu 箔上, 然后在真空烘箱中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h。采用金属钠作为对电极, 使用 Waterman 玻璃纤维隔膜, 电解液为 1 mol/L NaClO_4 的碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯(体积比 1 : 1)溶液, 并添加体积比 5% 的氟代碳酸乙烯酯。使用新威电池测试系统(CT-4008)进行充放电测试。使用上海辰华 CHI-600A 仪器进行循环伏安(CV)测试。采用电化学工作站(Autolab AUT84249)进行电化学交流阻抗(EIS)测试。

2 结果与讨论

图 2(a~c)分别为商品化原料 Sb(Raw-Sb)、AlSb 和去合金化 Sb(De-Sb)的 SEM 照片。图 2(a)中 Raw-Sb 的粒径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 且表面较为平整。Sb 与 Al 球磨后形成 AlSb 合金(图 2(b)), 其表面也较为致密。图 2(c)为盐酸处理 AlSb 合金后得到的 De-Sb, 可以看到颗粒明显粉化, 具有多孔、蓬松的形貌。颗粒由数百纳米的小颗粒团聚而成, 互相之间堆积形成了一定的孔隙。图 2(d)是球磨前 MCNT 的 SEM 照片, 可以看出 MCNT 呈现长数微米、 $\phi 10\sim 20\text{ nm}$ 的管状结构。图 2(e, f)是 Raw-Sb 与 MCNT 球磨后制备的 Raw-Sb/MCNT 复合物的形貌。与图 2(a)相比, 球磨后材料有一定程度的破碎, 粒径有所减小。从高倍率 SEM 照片(图 2(f))可见, Sb 颗粒表面附着大量的 MCNT, 且分布较为均匀, 说明球磨能将 MCNT 均匀包覆在 Sb 颗粒表面。图 2(g, h)是 De-Sb/MCNT

复合物的形貌。对比图 2(e)中的 Raw-Sb/MCNT, De-Sb/MCNT 的粒径更小。通过高倍 SEM 照片(图 2(h))可见, 颗粒由纳米颗粒团聚而成, 但并未观察到 MCNT 的形貌, 这可能是由于纳米颗粒的研磨作用, 将长径的 MCNT 切断、破壁, 并紧密包覆在颗粒的表面。这些包覆的 MCNT 可以为材料的体积膨胀提供缓冲, 并限制颗粒间的团聚, 增强颗粒间的电接触。此外, De-Sb/MCNT 呈现一定的孔结构, 这些因素都有利于体积缓冲、电子导电接触、电解液浸润和离子传输。

进行 TEM 测试以进一步观察 De-Sb/MCNT 中 Sb 与 MCNT 的分布情况。由图 3(a)可知, De-Sb/MCNT 材料的表面完整包覆了切断的细小 MCNT。通过图 3(b)的高分辨 TEM 照片可见, De-Sb/MCNT 由尺寸为 $10\sim 20\text{ nm}$ 的 Sb 颗粒所组成, 而纳米 Sb 颗粒具有清晰的晶格条纹, 晶面间距为 0.313 nm , 对应于 Sb 的(012)晶面。图 3(c)的选区电子衍射图(SEAD)进一步表征了复合物中 Sb 的结晶特征, 其衍射环分别对应于 Sb 的(012)、(104)、(110)和(116)晶面。图 3(d~g)是 De-Sb/MCNT 的能谱图, 其中 C 分布均匀, 说明球磨能促使 MCNT 均匀分散在 Sb 颗粒表

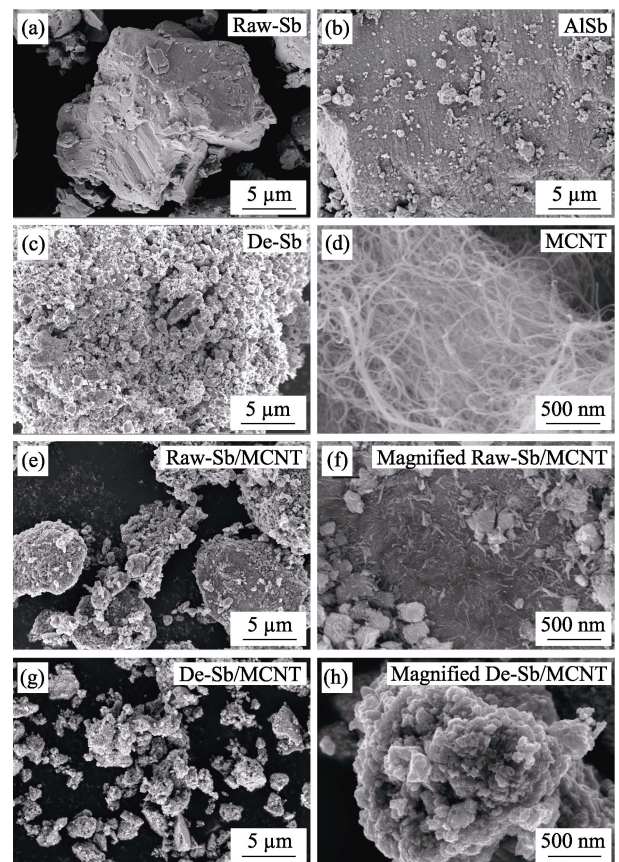


图 2 (a)Raw-Sb、(b)AlSb、(c)De-Sb、(d)MCNT、(e, f)Raw-Sb/MCNT 和(g, h)De-Sb/MCNT 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a) Raw-Sb, (b) AlSb, (c) De-Sb, (d) MCNT, (e, f) Raw-Sb/MCNT and (g, h) De-Sb/MCNT

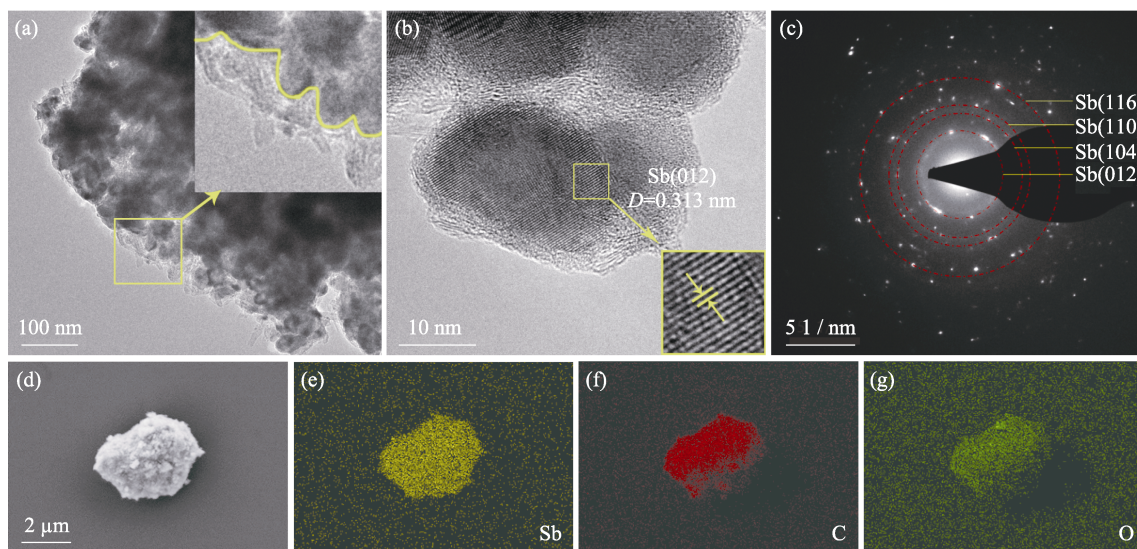


图 3 De-Sb/MCNT 的(a)TEM 照片、(b)高分辨 TEM 照片、(c)电子衍射图、(d)SEM 照片及对应的(e)Sb、(f)C 和(g)O 的元素分布图

Fig. 3 (a) TEM image, (b) HRTEM image, (c) SAED pattern, (d) SEM image and the corresponding (e) Sb, (f) C, and (g) O elemental mapping images of De-Sb/MCNT

面, 而 O 元素则是材料表面轻微氧化的结果。这说明去合金后的 Sb 颗粒明显细化, 并在球磨过程中与 MCNT 均匀复合, 进一步提高了材料的体积缓冲能力和电子导电性。

为了获取球磨前后物相的变化, 对材料进行 XRD 分析, 结果如图 4(a, b)所示。从图 4(a)中可见, Al 和 Sb 球磨后产物的 XRD 峰均与 AlSb 标准卡片 (PDF#06-0233)对应, 说明 Al 和 Sb 球磨后能够完全生成 AlSb 合金, 没有观察到未合金化的 Al 或者 Sb 的衍射峰。图 4(b)是 Raw-Sb、De-Sb、Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 的 XRD 谱图。所有峰均一一对应 Sb(PDF#35-0732)标准卡片, 没有出现其他物质的特征谱峰。根据 Scherrer 公式, 对(012)峰进行拟合, 可以计算得到 Raw-Sb、De-Sb、Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 的平均晶粒粒径为 77.2、27.5、42.0 和 19.6 nm。经过合金化/去合金化过程后, Sb 的晶粒尺寸明显减小, 且 Sb 与 MCNT 球磨复合后进一步缩小。虽然由于 MCNT 的包覆^[27]或者球磨的破碎作用, Raw-Sb/MCNT 的晶粒尺寸降低至 42 nm, 但仍远大于 De-Sb/MCNT, 这与图 3(b)的 HRTEM 照片相吻合。图 4(c)为 MCNT、De-Sb 和 De-Sb/MCNT 的拉曼光谱图, 图中 1349.2 和 1576.7 cm^{-1} 处的峰分别来源于 MCNT 的 D 峰和 G 峰的振动行为^[28]。D 峰代表碳的缺陷和有序程度, 而 G 峰源于 sp^2 碳原子的伸缩振动, 与碳的石墨化结构有关。D 峰与 G 峰的强度之比(I_D/I_G)可以反映碳的有序程度。 I_D/I_G 的比值越大, 表明碳的无序化程度越高^[29]。从图中可以算出未经球磨 MCNT 的 I_D/I_G 为 0.184, 而球磨

De-Sb/MCNT 复合物为 1.04, 说明球磨后 MCNT 的无序程度增加。这主要是由于球磨破坏了 MCNT 的结构, 产生了更多缺陷, 这与图 2(f, h)中观察到切断的 MCNT 的结果一致。除此之外, De-Sb 在 107.2 和 141.9 cm^{-1} 处有两个尖峰, 对应于 Sb^{30} , 而 187.2 和 250.9 cm^{-1} 处的弱峰则对应于 Sb_2O_3 ^[31], 这说明去合金化的 Sb 表面活性较高, 有一定程度的氧化。进行 XPS 分析(图 4(d))以进一步了解 De-Sb/MCNT 的表面状态。其中位于 530.72 和 540.12 eV 的峰对应于 Sb^{3+} , 528.59 和 537.95 eV 的峰对应于 Sb^0 , 531.29 eV 的峰对应于 Sb_2O_3 中的 $\text{O}1s$ ^[32]。这也证实了材料表面存在 Sb_2O_3 , 与能谱(图 3(g))以及拉曼光谱(图 4(c))的结果相吻合。

图 5(a)为 Raw-Sb、De-Sb、Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 的 N_2 吸附-脱附等温线, 由此得出它们的 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积分别为 0.43、5.41、24.40 和 29.55 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。相比于 Raw-Sb, 合金化/去合金化后 De-Sb 的比表面积显著增大, 这与图 2(c) SEM 照片中颗粒表面明显粉化的特征相符合。结合图 5(b)的孔径分布图可见, Raw-Sb 几乎没有孔结构, 而 De-Sb 在 3.5 和 5 nm 处有孔径分布, 主要为介孔结构。这是由于去合金化过程可以选择性地去除合金中活性高的组分, 从而得到纳米多孔的结构^[33]。AlSb 合金中的 Al 与盐酸反应, 生成的 Al^{3+} 溶解后去除, 而留下的 Sb 经过扩散/重组, 最终形成纳米多孔的结构, 从而有效缓解充放电过程中的体积膨胀。且细化的晶粒可以获得更大的反应界面, 覆盖更多 MCNT, 从而抑制充放电过程中的导电损失。

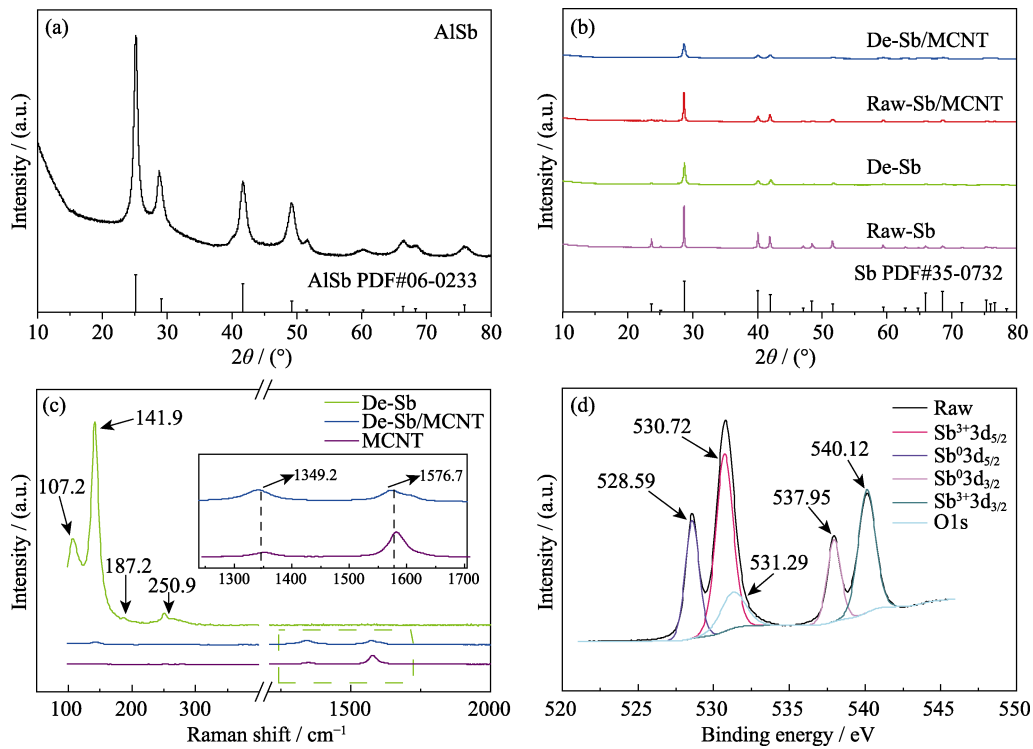


图 4 (a)AlSb 合金、(b)Raw-Sb、De-Sb、Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 的 XRD 图谱;
(c)MCNT、De-Sb 和 De-Sb/MCNT 的拉曼光谱图; (d)De-Sb/MCNT 的 XPS 图谱

Fig. 4 XRD patterns of (a) AlSb, (b) Raw-Sb, De-Sb, Raw-Sb/MCNT and De-Sb/MCNT,
(c) Raman spectra of MCNT, De-Sb and De-Sb/MCNT, and (d) XPS spectrum of De-Sb/MCNT
Colorful figures are available on website

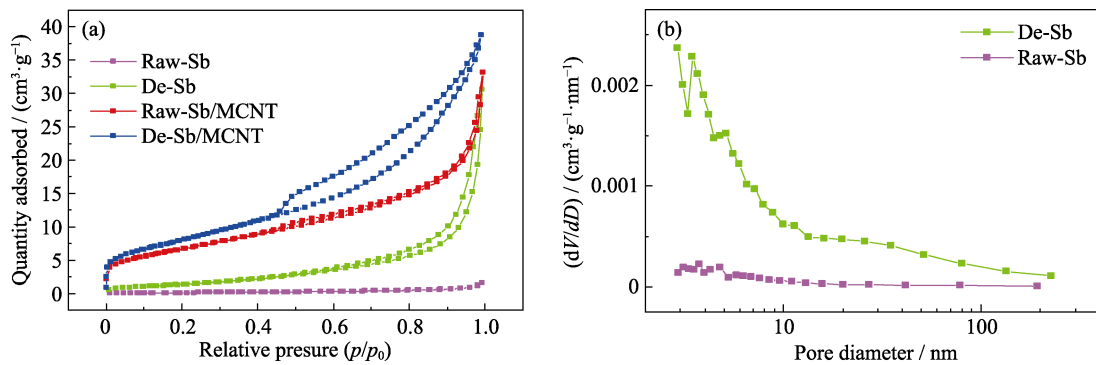


图 5 (a)Raw-Sb、De-Sb、Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 的 N₂ 吸附-脱附等温线; (b)Raw-Sb 和 De-Sb 的孔径分布

Fig. 5 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms of Raw-Sb, De-Sb, Raw-Sb/MCNT and
De-Sb/MCNT, and (b) pore size distributions of Raw-Sb and De-Sb

Colorful figures are available on website

图 6(a)为 De-Sb/MCNT 前 5 周的 CV 曲线。首周负向扫描时 0.75 V 左右出现一个弱的宽峰, 在后续循环中几乎消失, 这归因于首周电解液在材料表面的不可逆分解以及表面氧化物的不可逆嵌钠过程^[34]。随后在 0.38 V 出现一个明显的还原峰, 对应于 Na⁺ 在 Sb 中的嵌入。在首周正向扫描的过程中, 仅 0.89 V 处出现了一个强氧化峰, 对应于 Na₃Sb 中 Na⁺ 的脱出过程。第二周扫描过程中, 分别在 0.61、0.42、0.37 V 出现三个还原峰, 而 0.89 V 处的氧化峰几乎没有变

化, 对应于 Sb 的多步嵌脱 Na⁺ 过程。具体的电化学反应过程可通过下式表达。放电过程: cSb → aNa_xSb → Na₃Sb_{hex}/cNa₃Sb_{cub} → cNa₃Sb_{hex}; 充电过程: cNa₃Sb_{hex} → aSb^[35]。从第三周至第五周的 CV 曲线可见, 氧化还原峰具有高度的重合性, 表现出优异的电化学稳定性。图 6(b)是 De-Sb/MCNT 在 200 mA·g⁻¹ 电流密度下的前 5 周充放电曲线。首周在 0.4 V 左右有一个长的电压平台, 后续的放电过程呈现 3 个放电电压平台, 而充电过程在 0.8 V 左右出现一个长的电压

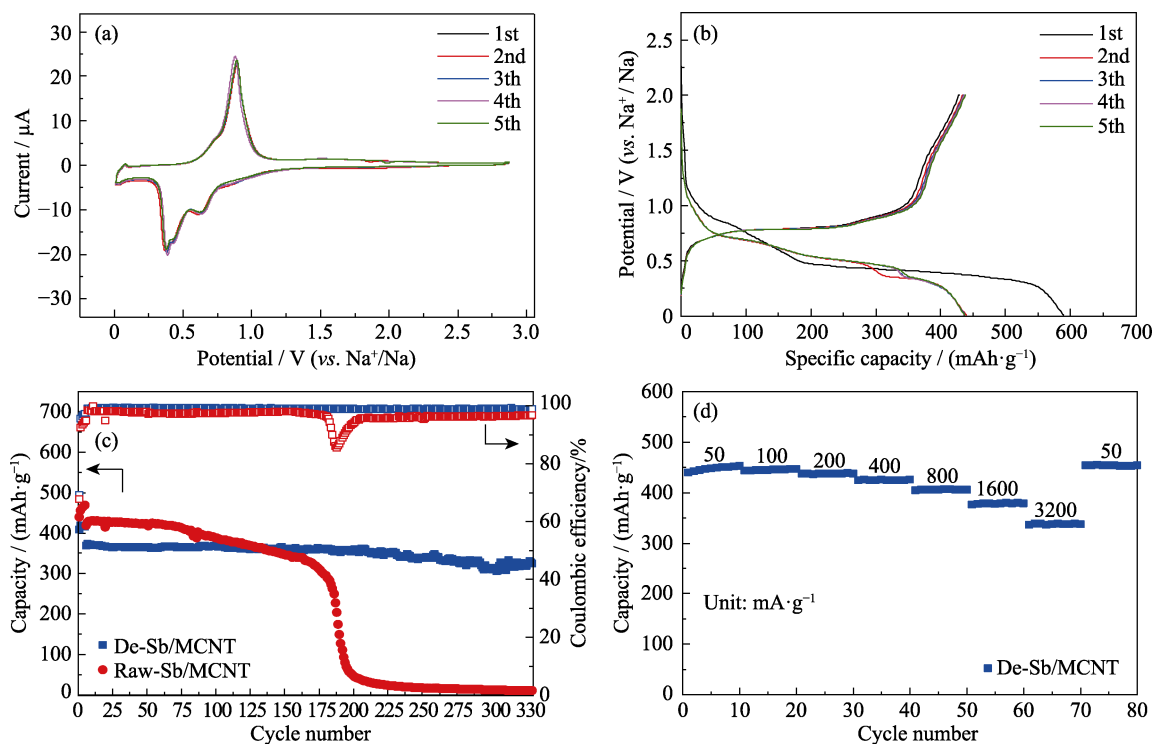


图 6 De-Sb/MCNT 的(a)循环伏安曲线和(b)在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的充放电曲线; (c)Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 在 $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的长循环性能; (d)De-Sb/MCNT 的倍率性能图

Fig. 6 (a) Cyclic voltammogram and (b) Galvanostatic charge/discharge voltage profile at $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ of De-Sb/MCNT, (c) long-term cycling performance of Raw-Sb/MCNT and De-Sb/MCNT at $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, and (d) rate performance of De-Sb/MCNT
Colorful figures are available on website

平台, 这与 CV 测试的结果相吻合。De-Sb/MCNT 在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的首周可逆比容量为 $408.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首周库仑效率为 69.2%, 较低的首周库仑效率可能是由于经过合金化/去合金化处理过程, 纳米多孔 Sb 的表面在首次充放电过程中极易被空气氧化, 这与图 4(c)拉曼光谱的结果相符。

为了探究合金化/去合金化过程对于材料循环稳定性的影响, 采用 $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度对 Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 两种材料进行恒电流充放电循环测试(前 5 周采用 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 小电流密度进行预循环), 结果如图 6(c)所示。在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, Raw-Sb/MCNT($438.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)比 De-Sb/MCNT ($408.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)具有更高的首周可逆比容量, 这是由于高活性的纳米多孔 Sb 表面极易被空气氧化, 可逆比容量降低。在随后的 $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环过程中, Raw-Sb/MCNT 呈现较高的可逆比容量($418.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 但是仅能稳定循环 70 周, 随后比容量逐渐降低, 180 周后急剧衰减, 200 周时比容量仅为 $47.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于材料反复膨胀收缩, 逐渐粉化, 进而脱离集流体而失去电接触, 造成容量急剧衰减。而 De-Sb/MCNT 则表现出优异的长循环性能,

在 $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下初次可逆比容量为

$367.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (第 6 周), 200 周后容量为 $356.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 97%, 330 周后仍有 $324.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 88%。这说明纳米化和多孔化的 Sb 颗粒能有效抑制材料的体积膨胀, 减缓材料粉化, 从而表现出稳定的循环性能。表 S1 列举了文献中 Sb 基材料的电化学性能, 它们大多通过球磨或者去合金化的方式制备。可以看出, De-Sb/MCNT 的循环稳定性优于大部分同类材料。为了评估材料的电化学动力学和可逆性, 对 De-Sb/MCNT 进行倍率测试, 结果如图 6(d)所示。在 50、100、200、400、800、1600、3200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, De-Sb/MCNT 的可逆比容量分别为 439.3、443.1、437.8、424.8、404.8、375.9、336.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。即使在 $3200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, De-Sb/MCNT 仍呈现 $336.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。当电流密度恢复到 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, De-Sb/MCNT 的可逆比容量可恢复至 $453.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明材料具有优异的电化学可逆性。

为了进一步研究 Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 在循环过程中动力学上的差异, 对循环 1 周和 50 周后的电极进行了电化学阻抗谱(EIS)分析, 其 EIS 图谱和等效电路图见图 7。两种材料的 EIS 图谱都由两个部分叠加的半圆和一条直线组成。其中高频和

中频区域的半圆分别与 SEI 膜(R_{SEI})和电荷转移阻抗(R_{CT})有关, 而低频区的直线部分则与钠离子在材料内的扩散有关^[36]。结合等效电路图对 EIS 图谱进行拟合, 结果如表 1 所示。对比 1 周和循环 50 周的数据, Raw-Sb/MCNT 的 R_{SEI} 增加了 5.67 Ω , 而 De-Sb/MCNT 仅增加了 3 Ω , 这说明 De-Sb/MCNT 的 SEI 膜在循环过程中更加稳定。对于电荷转移阻抗, 循环后 Raw-Sb/MCNT 的 R_{CT} 增加了 119.2 Ω , 而 De-Sb/MCNT 仅增加了 6.41 Ω 。这说明 Raw-Sb/MCNT 材料经过循环过程中的反复膨胀/收缩, 颗粒逐渐粉化失去良好的导电接触, 造成 R_{CT} 显著增加。而 De-Sb/MCNT 由于颗粒被预先纳米化和多孔化, 可以有效缓解体积的反复变化, 维持稳定的电化学反应界面, R_{CT} 没有明显变化。 R_{SEI} 和 R_{CT} 也说明了 De-Sb/MCNT 的结构稳定性, 有利于保持长循环性能。

为了进一步观察 Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 两种材料在循环过程中电极结构的变化情况, 通过 SEM 对循环前后极片的表面形貌进行表征。图 8(a, b) 分别是循环前 Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 极片的表面形貌。可以看出, 两种极片表面都较为完整, 没有明显的裂纹。图 8(c, d) 分别是 Raw-Sb/MCNT 和

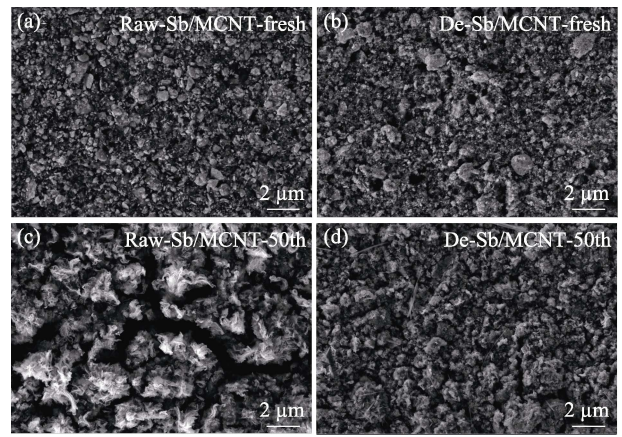


图 8 (a, c)Raw-Sb/MCNT 电极和(b, d)De-Sb/MCNT 电极 50 圈循环(a, b)前(c, d)后的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of (a, c) Raw-Sb/MCNT electrode and (b, d) De-Sb/MCNT electrode (a, b) before and (c, d) after 50 cycles

De-Sb/MCNT 极片在循环 50 周后的 SEM 照片。Raw-Sb/MCNT 极片表面出现了大量裂纹, 颗粒间失去了电接触(图 8(c)), 而 De-Sb/MCNT 在 50 周循环后仍能维持极片的均一性(图 8(d)), 没有明显的裂纹。这说明未经处理的 Sb 颗粒在脱/嵌钠离子的过程中产生了较大的结构应力, 这种作用经过反复累积, 最终形成较大的裂纹, 仅凭 MCNT 的缓冲不足以维持材料的机械稳定性; 而经过合金化/去合金化处理的纳米多孔 Sb, 由于粒径减小和多孔化, 能有效缓解材料脱/嵌钠离子过程中的应力, 从而维持颗粒间的良好接触。

3 结论

本研究采用一种简单的两步法(机械辅助化学合金化和酸溶解去合金化)制备了具有高循环稳定性的去合金化锑/多壁碳纳米管(De-Sb/MCNT)复合物。结果表明去合金化过程使 De-Sb/MCNT 呈现纳米和多孔化的状态, 并具有更小的晶粒尺寸。相比于直接球磨商品化 Sb 和 MCNT 所获得的 Raw-Sb/MCNT, De-Sb/MCNT 材料展现出更优异的储钠循环性能。在 200 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 可逆比容量为 408.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首周库仑效率为 69.2%; 在 800 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流下循环 330 周后, 容量保持率仍可达 88%。得益于常温合金化/去合金化对商品化 Sb 的“预粉化”作用, 材料具有纳米和多孔结构, 结合 MCNT 表面包覆, 有效缓解材料的体积膨胀, 从而实现 Sb 基材料在钠离子电池中长期稳定的循环。这种简单的常温合金化/去合金化的方法为制备循环稳定的储钠合金负极材料提供了新的途径。

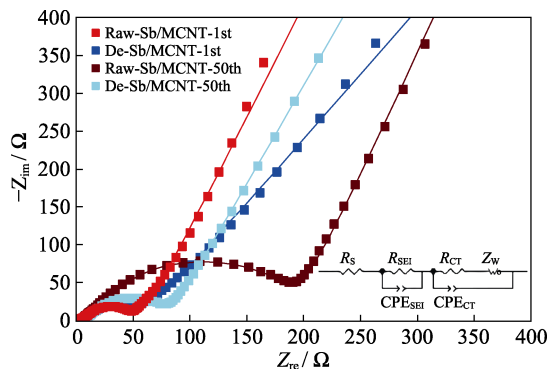


图 7 Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 循环 1 周和 50 周后的 EIS 图谱和对应的等效电路图(插图)

Fig. 7 EIS plots of Raw-Sb/MCNT and De-Sb/MCNT after 1 and 50 cycles with inset showing the corresponding equivalent circuit

Colorful figures are available on website

表 1 Raw-Sb/MCNT 和 De-Sb/MCNT 的 EIS 图谱的拟合结果

Table 1 Fitting results of the EIS plots of Raw-Sb/MCNT and De-Sb/MCNT

Sample	Cycle number	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{CT}/Ω
Raw-Sb/MCNT	1	2.89	37.62	23.70
	50	4.38	43.29	142.90
De-Sb/MCNT	1	1.32	21.44	44.84
	50	2.68	24.44	51.25

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210105> 查看。

参考文献:

- [1] CAO Y L. The opportunities and challenges of sodium ion battery. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, **9(3)**: 757–761.
- [2] LU H, AI F, JIA Y, *et al.* Exploring sodium-ion storage mechanism in hard carbons with different microstructure prepared by ball-milling method. *Small*, 2018, **14(39)**: 1802694.
- [3] 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. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(7)**: 2352–2365.
- [4] XIE H, KALISVAART W P, OLSEN B C, *et al.* Sn-Bi-Sb alloys as anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(20)**: 9661–9670.
- [5] PAN Y, WU X J, ZHANG Z Q, *et al.* Binder and carbon-free SbSn-P nanocomposite thin films as anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **714**: 348–355.
- [6] ZHAO Y, MANTHIRAM A. High-capacity, high-rate Bi-Sb alloy anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2015, **27(8)**: 3096–3101.
- [7] WANG L, WANG C, ZHANG N, *et al.* High anode performance of *in situ* formed Cu₂Sb nanoparticles integrated on Cu foil via replacement reaction for sodium-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2016, **2(1)**: 256–262.
- [8] LEE C W, KIM J C, PARK S, *et al.* Highly stable sodium storage in 3-D gradational Sb-NiSb-Ni heterostructures. *Nano Energy*, 2015, **15**: 479–489.
- [9] KIM D, HWANG C, JEONG J, *et al.* Bipolymer-cross-linked binder to improve the reversibility and kinetics of sodiation and desodiation of antimony for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(46)**: 43039–43045.
- [10] GAO H, ZHOU W, JANG J H, *et al.* Cross-linked chitosan as a polymer network binder for an antimony anode in sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6(6)**: 1502130–1–7.
- [11] FENG J, WANG L, LI D, *et al.* Enhanced electrochemical stability of carbon-coated antimony nanoparticles with sodium alginate binder for sodium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018, **28(2)**: 205–211.
- [12] DIMITRIJEVIC B J, AIFANTIS K E, HACKL K. The influence of particle size and spacing on the fragmentation of nanocomposite anodes for Li batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **206**: 343–348.
- [13] LIU Y, ZHOU B, LIU S, *et al.* Galvanic replacement synthesis of highly uniform Sb nanotubes: reaction mechanism and enhanced sodium storage performance. *ACS Nano*, 2019, **13(5)**: 5885–5892.
- [14] HOU H S, JING M J, YANG Y C, *et al.* Sb porous hollow microspheres as advanced anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(6)**: 2971–2977.
- [15] LIU S, FENG J, BIAN X, *et al.* The morphology-controlled synthesis of a nanoporous-antimony anode for high-performance sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9(4)**: 1229–1236.
- [16] LI H, WANG K, ZHOU M, *et al.* Facile tailoring of multidimensional nanostructured Sb for sodium storage applications. *ACS Nano*, 2019, **13(8)**: 9533–9540.
- [17] WOLFENSTINE J, FOSTER D, READ J, *et al.* Experimental confirmation of the model for microcracking during lithium charging in single-phase alloys. *Journal of Power Sources*, 2000, **87(1/2)**: 1–3.
- [18] QIAN J, CHEN Y, WU L, *et al.* High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications*, 2012, **48(56)**: 7070–7072.
- [19] ZHOU X, DAI Z, BAO J, *et al.* Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(44)**: 13727–13731.
- [20] ZHOU X, LIU X, XU Y, *et al.* An SbO_x/reduced graphene oxide composite as a high-rate anode material for sodium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(41)**: 23527–23534.
- [21] JUNG G J, LEE Y, MUN Y S, *et al.* Sb-AlC_{0.75}-C composite anodes for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2017, **340**: 393–400.
- [22] GU J, DU Z, ZHANG C, *et al.* Liquid-phase exfoliated metallic antimony nanosheets toward high volumetric sodium storage. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(17)**: 1700447.
- [23] LIN Z, WANG G, XIONG X, *et al.* Ni-polymer gels-derived hollow NiSb alloy confined in 3D interconnected carbon as superior sodium-ion battery anode. *Electrochimica Acta*, 2018, **269**: 225–231.
- [24] WU P, ZHANG A, PENG L, *et al.* Cyanogel-enabled homogeneous Sb-Ni-C ternary framework electrodes for enhanced sodium storage. *ACS Nano*, 2018, **12(1)**: 759–767.
- [25] GUO M, CHEN J, LIU X, *et al.* Three-dimensional polypyrrole nano-network with Sb nanocrystals as electrode material for sodium-ion and lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167(2)**: 020527.
- [26] LI N, LIAO S, SUN Y, *et al.* Uniformly dispersed self-assembled growth of Sb₂O₃/Sb@graphene nanocomposites on a 3D carbon sheet network for high Na-storage capacity and excellent stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(11)**: 5820–5828.
- [27] WANG H, FAN S, CAO Y, *et al.* Building a cycle-stable Fe-Si alloy/carbon nanocomposite anode for Li-ion batteries through a covalent-bonding method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(27)**: 30503–30509.
- [28] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Physical Review B*, 2001, **64(7)**: 075414.
- [29] 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. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(1)**: 443–452.
- [30] DREWETT N E, ALDOUS I M, ZOU J, *et al.* *In situ* Raman spectroscopic analysis of the lithiation and sodiation of antimony microparticles. *Electrochimica Acta*, 2017, **247**: 296–305.
- [31] HONG K S, NAM D H, LIM S J, *et al.* Electrochemically synthesized Sb/Sb₂O₃ composites as high-capacity anode materials utilizing a reversible conversion reaction for Na-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(31)**: 17264–17271.
- [32] BODENES L, DARWICHE A, MONCONDUIT L, *et al.* The solid electrolyte interphase a key parameter of the high performance of Sb in sodium-ion batteries: comparative X-ray photoelectron spectroscopy study of Sb/Na-ion and Sb/Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **273**: 14–24.
- [33] ERLEBACHER J, AZIZ M J, KARMA A, *et al.* Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*, 2001, **410(6827)**: 450–453.
- [34] LU X, WANG Z, LIU K, *et al.* Hierarchical Sb₂MOO₆ microspheres for high-performance sodium-ion battery anode. *Energy Storage Materials*, 2019, **17**: 101–110.
- [35] 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. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(51)**: 20805–20811.
- [36] LEE Y, LEE K Y, CHOI W. One-pot synthesis of antimony-embedded silicon oxycarbide materials for high-performance sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(43)**: 1702607.

补充材料:

去合金化制备具有高循环稳定性的纳米多孔 Sb/MCNT 储钠负极材料

曾凡鑫, 刘 创, 曹余良

(武汉大学 化学与分子科学学院, 武汉 430072)

表 S1 Sb 基材料的 Na 离子电池电化学性能

Table S1 Electrochemical performance of different Sb-based materials as Na ion battery electrodes

Material	Capacity/(mAh·g ⁻¹)	Cycling stability	Ref.
Sb/Super P	610 (0.1 A·g ⁻¹)	94% after 100 cycles	[1]
Sb/MCNT	502 (0.1 A·g ⁻¹)	76.1% after 120 cycles	[2]
SbO _x /RGO	427 (0.1 A·g ⁻¹)	95% after 100 cycles	[3]
Sb-AlC _{0.75} -C	295 (0.1 A·g ⁻¹)	83% after 100 cycles	[4]
Dealloyed Sb	620 (0.1 A·g ⁻¹)	90.2 % after 100 cycles	[5]
Sb nanoparticles/RGO	476 (0.1 A·g ⁻¹)	81% after 45 cycles	[6]
Sb ₂ S ₃ /C	598 (0.2 A·g ⁻¹)	93.1% after 100 cycles	[7]
Nanoporous Sb/C	436 (0.05 A·g ⁻¹)	No fading after 200 cycles	[8]
Antimony nanocrystals/C	520 (0.1 A·g ⁻¹)	88% after 500 cycles	[9]
SiC-Sb-Cu-C	542 (0.02 A·g ⁻¹)	No fading after 100 cycles	[10]
De-Sb/MCNT	408.6 (0.2 A·g ⁻¹)	97% after 200 cycles, 88% after 330 cycles	This work

参考文献:

- [1] QIAN J, CHEN Y, WU L, *et al.* High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications*, 2012, **48(56)**: 7070–7072.
- [2] ZHOU X, DAI Z, BAO J, *et al.* Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(44)**: 13727–13731.
- [3] ZHOU X, LIU X, XU Y, *et al.* An SbO_x/reduced graphene oxide composite as a high-rate anode material for sodium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(41)**: 23527–23534.
- [4] JUNG G J, LEE Y, MUN Y S, *et al.* Sb-AlC_{0.75}-C composite anodes for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2017, **340**: 393–400.
- [5] LI H, WANG K, ZHOU M, *et al.* Facile tailoring of multidimensional nanostructured Sb for sodium storage applications. *ACS Nano*, 2019, **13(8)**: 9533–9540.
- [6] ZHANG X, WU P, JIANG L, *et al.* Facile and efficient room temperature solid state reaction enabled synthesis of antimony nanoparticles embedded within reduced graphene oxide for enhanced sodium-ion storage. *Applied Surface Science*, 2018, **444**: 448–456.
- [7] CHOI J H, HA C W, CHOI H Y, *et al.* High performance Sb₂S₃/carbon composite with tailored artificial interface as an anode material for sodium ion batteries. *Metals and Materials International*, 2017, **23(6)**: 1241–1249.
- [8] SELVARAJ B, HUANG S S, WU C E, *et al.* Micrometer-sized nanoporous Sb/C anode with high volumetric capacity and fast charging performance for sodium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1(5)**: 2317–2325.
- [9] QIN B, JIA H, CAI Y, *et al.* Antimony nanocrystals self-encapsulated within bio-oil derived carbon for ultra-stable sodium storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **582**: 459–466.
- [10] WU L, PEI F, MAO R, *et al.* SiC-Sb-C nanocomposites as high-capacity and cycling-stable anode for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, **87**: 41–45.