

海藻酸钠粘结剂用于钠离子电池红磷-碳负极

赵林静 赵 庆 牛志强 梁 静 陶占良 陈 军*

(南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 通过球磨法制备了红磷-碳(P-C)复合材料, 并考察了海藻酸钠(SA)粘结剂用于钠离子电池 P-C 负极的电化学性能。结果表明, 相对于聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂, SA 粘结剂使 P-C 电极展示了较高的可逆容量(在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 20 圈后的容量为 $2\,126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。使用 SA 作粘接剂的 P-C 复合材料优越的电化学性能, 归因于 SA 粘结剂与活性物质之间可能存在的化学作用力, 有效缓解了红磷脱嵌钠过程中的体积变化, 保持了电极的稳定性。

关键词: 海藻酸钠; 粘结剂; 红磷-碳; 负极材料; 钠离子电池

中图分类号: O612.5; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)06-0929-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.142

Sodium Alginate Binder for Red Phosphorus-Carbon Anode of Sodium Ion Batteries

ZHAO Lin-Jing ZHAO Qing NIU Zhi-Qiang LIANG Jing TAO Zhan-Liang CHEN Jun*

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Red phosphorus-carbon (P-C) composite has been prepared by a ball-milling method. By using sodium alginate (SA) as the binder, the electrochemical performance of P-C composite as anode for sodium ion batteries is investigated. The results show that P-C composite electrode with SA as the binder displays a higher reversible capacity (at the current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, a discharge capacity of $2\,126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was obtained after 20 cycles), compared to the case of PVDF binder. The P-C composite exhibits improved electrochemical performance, mainly due to that chemical interactions exist between SA binder and active materials. This could effectively buffer the volume change of P during charge/discharge process and maintain the stability of the electrode.

Keywords: sodium alginate; binder; red phosphorus-carbon; anode materials; sodium-ion batteries

0 引 言

钠离子电池具有和锂离子电池相似的充放电原理, 且钠资源丰富、价格低廉、分布广泛, 成为后锂电池时代研究的一类新型电池^[1-3]。由于钠离子质量较重且半径(0.102 nm)比锂(0.069 nm)大, 这会导致 Na^+ 在电极材料中脱嵌缓慢, 影响电池的循环和倍率性能。研发适于钠离子稳定脱嵌的负极材料是

钠离子电池技术的关键之一^[4]。目前, 人们研究的负极材料包括嵌入类材料 (碳材料和钛基氧化物)^[5-11]、转化类材料 (金属氧化物/硫化物)^[12-15] 以及合金材料 (锡、红磷等)^[16-19]。在合金类材料中, 元素磷由于其较大的理论容量 ($2\,595 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 相对适中的操作电压 ($\sim 0.45 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$) 而受到关注。但是, 红磷的电导率较低, 并且嵌钠后红磷体积膨胀所产生的应力变化极易破坏电极结构, 导致其循环寿命较短, 影

收稿日期: 2016-03-16。收修改稿日期: 2016-04-15。

国家自然科学基金(No.21231005、51231003)、天津科技计划(No.12ZCZDJC35300、13JCQJNC06400)和先进能源材料化学“111 计划”资助项目。

*通信联系人。E-mail: chenabc@nankai.edu.cn; 会员登记号: S06N3666M1006。

响了其进一步的应用^[20-22]。为了解决这些问题,将红磷与碳材料复合是一种改善/提高红磷负极电化性能的有效途径,碳材料中磷的引入增加了电极导电性以及缓冲了充放电过程中的体积膨胀^[23-27]。然而,对于保持电极结构稳定重要因素之一的粘结剂,人们对其研究相对较少。粘结剂可以将电极材料中的活性材料、导电剂以及集流体紧密结合,增强活性材料与导电剂以及活性材料与集流体之间的界面接触,更好地稳定电极结构,这对于脱嵌钠过程中体积变化大的合金类材料显得尤为重要。

有机氟聚合物粘结剂是一种普遍使用的粘结剂,热塑性的聚偏氟乙烯(PVDF)具有优良的机械性能和加工性能。目前,钠离子电池电极材料普遍采用 PVDF 作为粘结剂、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂。但是,PVDF 的断裂伸长率不到 10%,作为合金类负极材料使用的粘结剂必须具有高弹性,才能在充放电过程中耐受大的体积变化,维持电极材料的聚集状态,保证活性材料与集流体之间的电子传递^[28]。海藻酸钠(Sodium Alginate,SA)是在褐藻类提取出的一种多糖,当 SA 作为纳米硅负极的粘结剂时表现出非常好的循环寿命,这是因为 SA 中有许多含氧官能团,这些官能团与硅表面产生了化学相互作用,有利于缓解在充放电过程中活性材料的体积膨胀问题^[29]。另外,有研究组报道,将 SA 应用于锂离子电池中也取得了良好的电化学性能,同时证明 SA 与硫之间也存在一定的化学相互作用^[30]。此外,SA 以水为分散剂更加环保。本文将 SA 应用于钠离子电池红磷-碳负极材料,并与传统粘结剂 PVDF 所制电极进行比较,实验结果表明,使用 SA 作为粘结剂的红磷-碳复合材料表现出了较好的电化学性能。

1 实验方法

1.1 P-C 复合材料的制备

将 0.7 g 商业化的红磷(P)与 0.3 g Super P 碳(C)放入玛瑙研钵中研磨均匀,再与 50 g 氧化锆的球磨珠一起在手套箱中封装入球磨罐,随后在转速 400 r·min⁻¹ 下球磨 10 h 制备红磷-碳(P-C)复合材料。

1.2 材料的表征

材料的表征使用 X 射线粉末衍射仪(D/max-2000,Rigaku)进行物相分析,Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压 40 kV,电流 15 mA,扫描角度 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$;使用场发射扫描电镜(JEOL,JSM-7500F)观察材料的形貌加速电压 5 kV;使用场发射透射电镜

(Tecnai F20,Philips)观察材料的形貌结构及元素分布。使用红外光谱仪(TENSOR II,BRUKER)测试光谱性能。

1.3 电池的组成和测试

活性物质(P-C)、粘结剂(SA)、导电剂(Super P)以 7:2:1 质量比混合,以水为分散剂,混磨成均匀浆液,涂覆于铜片上,80 °C 真空干燥 10 h 制得 P-C 电极。作为对比,使用 PVDF 作为粘结剂,NMP 作为分散剂,采用相同方法制备 P-C 电极。以金属钠为对电极,玻璃纤维做隔膜,电解液为 1.0 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶于 EC:DEC:FEC (体积比为 1:1:0.05),在无水无氧的氩气手套箱中组装 CR2032 型纽扣电池。采用 LAND2001CT (武汉蓝电)进行充放电测试,PARSTAT 263A 型和 2273 型电化学工作站进行循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 P-C 复合物材料的表征

图 1(a)为碳、红磷以及制备的 P-C 复合物的 XRD 图。从碳的 XRD 图中可以看到有 2 个分别位于 25° 和 43° 的衍射峰,对应于石墨相(002)和(100)晶面^[31]。从红磷的 XRD 图中可以看到 3 个衍射峰,分别位于 15° 、 32° 和 56° ,与文献报道的红磷的 XRD 图相一致,同时位于 15° 的衍射峰表明红磷具有中程有序的结构^[22,32]。P-C 复合物的 XRD 衍射峰与红磷和碳的衍射峰是相对应的,证明在球磨的过程中,红磷没有转化为其他的相。图 1(b)是红磷的 SEM 图,红磷尺寸较大并且分布不均匀 ($0.5\sim 40\ \mu\text{m}$)。经过与碳一起球磨后,P-C 复合物被研磨为团聚在一起的小颗粒,颗粒粒径约为 200 nm(图 1(c))。图 1(d)为 P-C 复合物的透射图及其相应的碳元素(图 1(e))和磷元素(图 1(f))分布图,从图中可以看出,磷与碳均匀地分布在 P-C 复合物中,这有利于提高复合材料的导电性。

2.2 红外表征

图 2 为 SA 和 PVDF 的分子结构式,可以看出,SA 中含有丰富的含氧官能团(羧基、羟基、醚等),这些官能团的存在可能会导致粘结剂与活性物质之间产生化学作用力,这种作用力的存在可以有效地增强电极的稳定性,降低阻抗与极化并提升电化学性能^[33-34]。为了验证 P-C 复合物与粘结剂之间是否存在化学作用力,本文用红外表征了 SA 以及使用 SA 作为粘结剂制备的 P-C 复合物电极。图 3(a)显

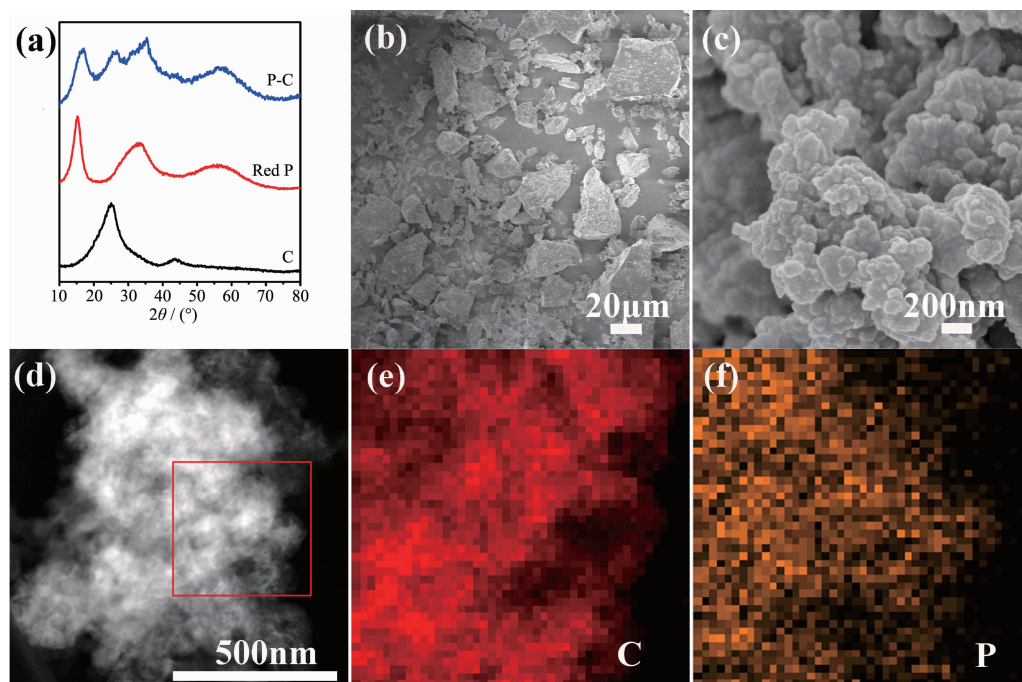


图 1 (a) 碳、红磷以及制备的 P-C 复合物的 XRD 图; (b) 红磷的 SEM 图; (c) P-C 复合物的 SEM 图; (d~f) P-C 复合物的 TEM 及对应的元素分布图((e) 碳, (f) 磷)

Fig.1 (a) XRD patterns of C, red P and the as-prepared P-C composite; (b) SEM of red P; (c) SEM of P-C composite; (d) TEM image of P-C composite and the corresponding EDS mapping images of ((e) C and (f) P)

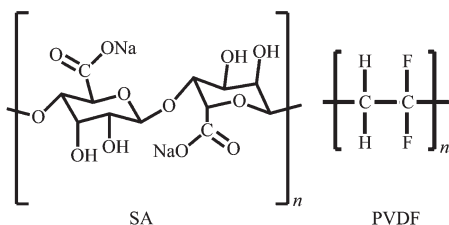


图 2 SA 与 PVDF 的分子结构式

Fig.2 Molecular structures of SA and PVDF

示, SA 在 $\sim 1\,598\text{ cm}^{-1}$ 出现了一个峰, 这对应着羧基 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 的不对称伸缩振动, 位于 $\sim 1\,410\text{ cm}^{-1}$ 则是羧基 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 对称伸缩振动, 在 $\sim 1\,028\text{ cm}^{-1}$ 的峰对应 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动, 在 $\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的峰代表吡喃糖环的 $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 变形^[29]。从图中可以看出, 制备成电极之后, 吸收峰的振动强度都有所降低, 这是由于 SA 在电极中的所占比例下降 (与纯 SA 相比) 的原因。而位于 $\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的峰几乎消失

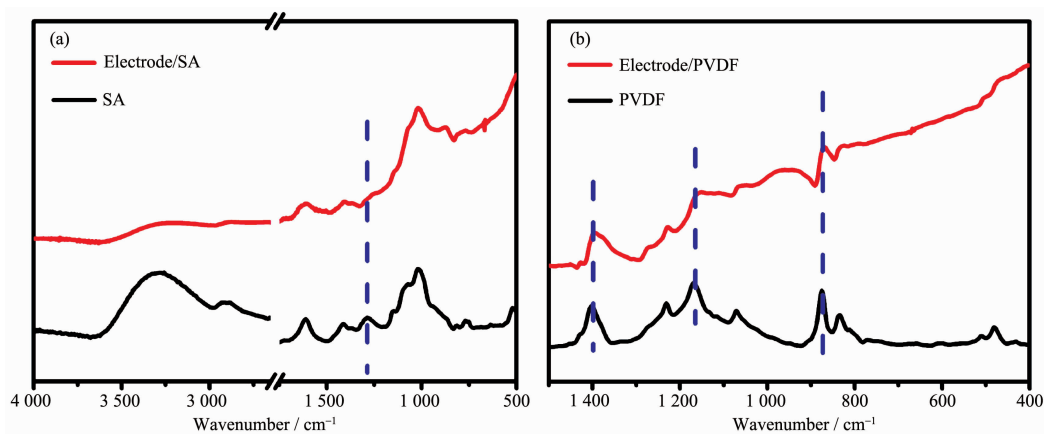


图 3 (a) SA 和使用 SA 制备的 P-C 复合物电极的红外谱图; (b) PVDF 与使用 PVDF 制备的 P-C 复合物电极的红外谱图
Fig.3 (a) FT-IR spectra of SA and P-C composite electrode prepared by SA; (b) FT-IR spectra of PVDF and P-C composite electrode prepared by PVDF

了,证明 SA 与活性物质之间有化学作用力^[29],改变了 SA 的对称性和振动模式。作为对比,我们同时表征了 PVDF 及使用 PVDF 制备的 P-C 复合物电极的红外谱图。图 3(b)显示,在 PVDF 的红外谱图中, ~ 880 和 $\sim 1\,180\text{ cm}^{-1}$ 对应 $-\text{CF}_2$ 的伸缩振动,在 $\sim 1\,404\text{ cm}^{-1}$ 对应 $-\text{CH}_2$ 的振动^[35-36],与使用 PVDF 制备的 P-C 复合物电极的红外谱图进行对比,没有明显的峰位置变化或特征峰消失,说明活性物质与 PVDF 之间可能不存在明显的化学相互作用力。

2.3 电化学性能测试

图 4 是使用不同粘结剂制备的 P-C 复合物电极在 $0.001\sim 2\text{ V}$ 的循环伏安(CV)曲线,从图中可以看出,使用 SA 作为粘结剂的 P-C 复合物电极 CV 曲线重现性较好,而且在第三周时主要的阴极峰与阳极峰之间的电位差只有 0.34 V ,小于 PVDF 作为粘结剂阴极峰与阳极峰之间的电位差 0.80 V ,这说

明采用 SA 作为粘结剂有效地降低了电极的极化。

图 5 为使用不同粘结剂制备的 P-C 复合物电极在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的第 1、10、20 周放/充电曲线。从图中可以看出,使用 SA 粘结剂的 P-C 复合物电极首周放电容量为 $3\,222\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在第 10 周与 20 周放电容量仍可以分别达到 $2\,260$ 与 $2\,126\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。使用 PVDF 作为粘结剂的 P-C 复合物电极,首周放电容量与 SA 作为粘结剂的电极相当 ($3\,123\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),然而,在第 10 周与 20 周时,容量分别为 $1\,241$ 和 $768\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,使用 SA 作为粘结剂的电极的容量保持率 (第 10 周为 72.2% ,第 20 周为 70.1%) 明显高于 PVDF 作为粘结剂的电极的容量保持率 (第 10 周为 39.7% ,第 20 周为 24.6%)。

图 6(a)为使用不同粘结剂的 P-C 复合物电极的倍率性能图。在 0.1 、 0.2 、 0.5 和 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度

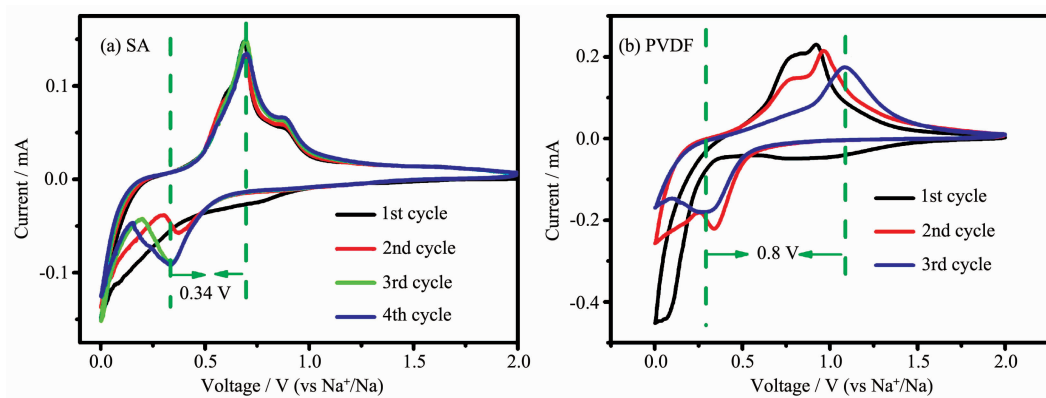


图 4 使用不同粘结剂制备的 P-C 复合物电极在 $0.001\sim 2\text{ V}$ 的循环伏安曲线,扫速为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: (a) SA, (b) PVDF
Fig.4 Cyclic voltammetry of P-C composite electrodes with different binders between 0.001 and 2 V at $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate: (a) SA, (b) PVDF

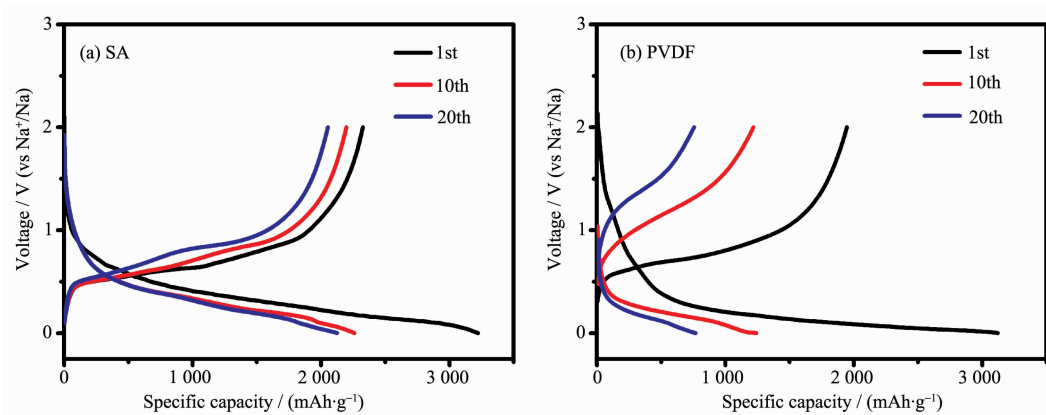


图 5 使用不同粘结剂制备的 P-C 复合物电极在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的第 1、10、20 周放/充电曲线:(a) SA; (b) PVDF
Fig.5 Discharge/charge profiles of P-C electrode prepared by using different binders: (a) SA, (b) PVDF at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ and at 1st, 10th, 20th cycle

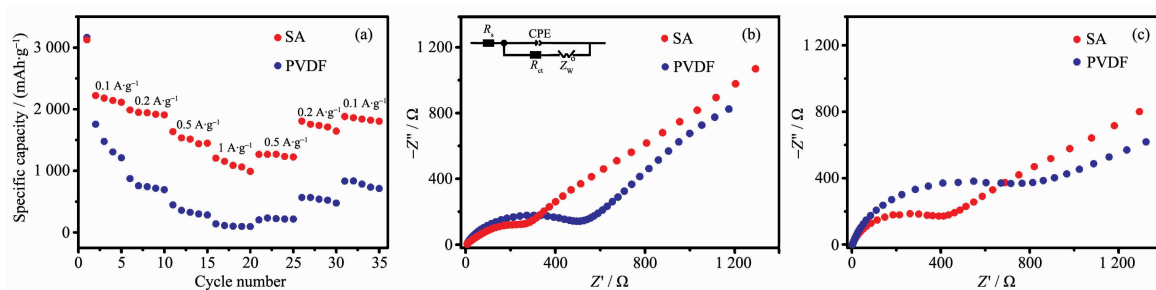


图6 (a) P-C 复合物电极的倍率性能图; (b) 循环1周和(c) 循环20周之后的P-C 复合物电极的阻抗谱(内嵌图为等效电路图)

Fig.6 (a) Rate capabilities of P-C electrodes; EIS of P-C electrode and the corresponding equivalent circuit; (b) after 1 cycle, (c) after 20 cycles

下, 使用SA作为粘结剂的电极容量分别可以达到2 111、1 907、1 447和991 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 使用PVDF作为粘结剂的电极容量分别为1 306、694、282、94 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。实验结果表明, 使用SA作为粘结剂的P-C电极倍率性能较好。为了进一步考察不同的粘结剂对于P-C复合物电极电化学性能的影响, 本文测量了循环1周与20周之后电池的电化学阻抗谱图。图6(b)为分别使用SA与PVDF作为粘结剂循环1周之后阻抗谱以及等效电路图。从图中可以看出, 利用SA作为粘结剂的电池循环1周之后电荷转移电阻(R_{ct})为330 Ω , 利用PVDF作为粘结剂的电池

R_{ct} 为500 Ω 。从图6(c)中可以看出经过20周循环之后, 利用SA作为粘结剂的电池 R_{ct} 增加到359 Ω , 变化较小; 利用PVDF作为粘结剂的电池的 R_{ct} 为748 Ω , 在循环之后阻抗显著增大。使用SA作为粘结剂的电极显示出较好的电化学性能, 主要原因是活性物质与SA之间可能存在化学相互作用^[29]。

图7为使用不同的粘结剂所制备的电极以及循环20周之后电极的SEM图。从图中可以看出, 循环20周之后, 由于在钠离子嵌入/脱出过程中存在较大的体积变化, 使用PVDF粘结剂制备的P-C复合物电极发生了严重的粉化、开裂和脱落, 这些

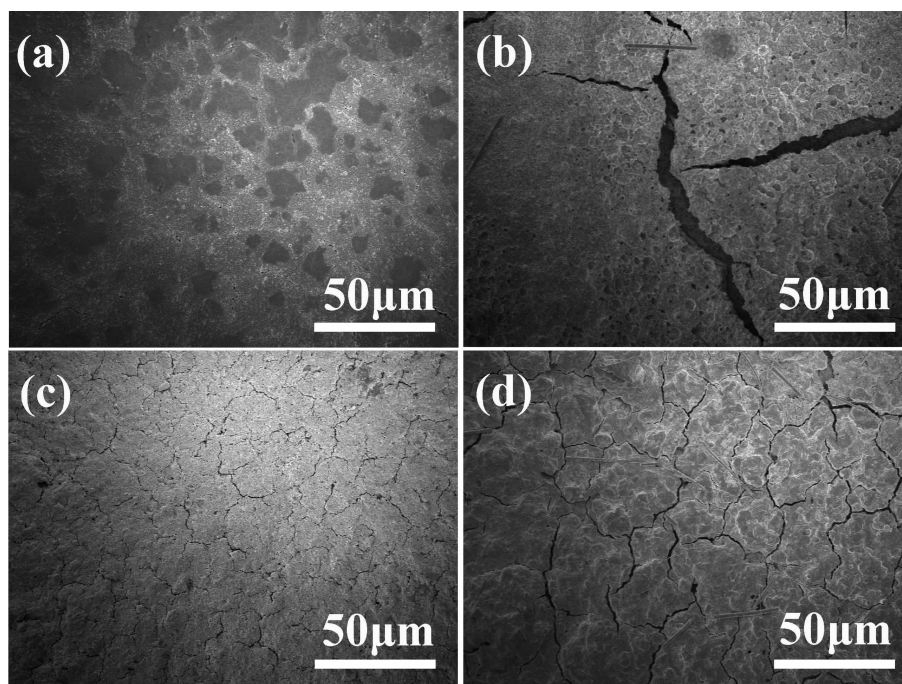


图7 不同粘结剂组装的P-C复合物电极片的SEM图: (a) PVDF作粘结剂的原始电极片和(b) 循环20周之后的形貌图; (c) SA作粘结剂的原始电极片和(d) 循环20周之后的形貌图

Fig.7 SEM images of the P-C composite electrodes with different binders: (a) the pristine electrode with PVDF as binder and (b) after 20 cycles; (c) the pristine electrode with SA as binder and (d) after 20 cycles

将导致电极结构的不稳定和较差的电化学循环性能。相比较而言,使用 SA 作为粘结剂的 P-C 复合物电极在循环 20 周之后形貌没有发生明显变化,并未出现大量开裂和凸起。说明在 SA 粘结剂与活性物质之间存在的化学作用力有效缓解了红磷脱嵌钠过程中的体积变化。

3 结 论

本文考察了 SA 与 PVDF 两种粘结剂对钠离子电池合金类负极材料红磷-碳复合物电化学性能的影响。实验结果表明,使用 SA 作为粘结剂的红磷-碳复合物电极表现出了较好的电化学性能。这主要是由于 SA 和活性材料之间存在化学相互作用力,提高了电极的整体性与稳定性,进而减小了极化与阻抗,得到较好的电化学性能。同时,SA 粘结剂在制备电极过程中以水为分散剂,更加环保。因此,SA 作为粘结剂在钠离子电池合金类负极材料中有较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**(8):947-958
- [2] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**(23):11636-11682
- [3] ZHANG Ning(张宁), LIU Yong-Chang(刘永畅), CHEN Cheng-Cheng(陈程成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(9):1739-1750
- [4] MIAO Yan-Li(苗艳丽), LIU Xing-Jiang(刘兴江). *Chinese J. Power Sources*(电源技术), **2015**, **39**(2):428-431
- [5] Wenzel S, Hara T, Janek J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(9):3342-3345
- [6] Tang K, Fu L, White R, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, **2**:873-877
- [7] Wen Y, He K, Zhu Y, et al. *Nat. Commun.*, **2014**, **5**:4033
- [8] Zhu Z, Cheng F, Hu Z, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **293**:626-634
- [9] Ni J, Fu S, Wu C, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**:2259-2265
- [10] Ni J, Fu S, Wu C, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**:1502568
- [11] CHEN Cheng-Cheng(陈程成), ZHANG Ning(张宁), LIU Yong-Chang(刘永畅), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2016**, **32**(1):349-355
- [12] Lu Y, Zhang N, Zhao Q, et al. *Nanoscale*, **2015**, **7**(6):770-776
- [13] Zhang N, Han X, Liu Y, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, **5**:1401123
- [14] LI Ting(李婷), LONG Zhi-Hui(龙志辉), ZHANG Dao-Hong(张道洪). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2016**, **32**(2):573-580
- [15] Hu Z, Zhu Z, Cheng F, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, **8**:1309-1316
- [16] Qian J, Chen Y, Wu L, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(56):7070-7072
- [17] Liu Y, Zhang N, Jiao L, et al. *Adv. Mater.*, **2015**, **27**(42):6702-6707
- [18] Qian J, Xiong Y, Cao Y, et al. *Nano Lett.*, **2014**, **14**(4):1865-1869
- [19] Xiao L, Cao Y, Xiao J, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(27):3321-3323
- [20] Li W, Chou S, Wang J, et al. *Nano Lett.*, **2013**, **13**(11):5480-5484
- [21] Kim Y, Park Y, Choi A, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**(22):3045-3049
- [22] Zhu Y, Wen Y, Fan X, et al. *ACS Nano*, **2015**, **9**(3):3254-3264
- [23] Qian J, Wu X, Cao Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **125**(17):4731-4734
- [24] Song J, Yu Z, Gordin M L, et al. *Nano Lett.*, **2014**, **14**(11):6329-6335
- [25] Pei L, Zhao Q, Chen C, et al. *ChemElectroChem*, **2015**, **2**(11):1652-1655
- [26] Wu N, Yao H, Yin Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(48):24221-24225
- [27] Qian J, Qiao D, Ai X, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(71):8931-8933
- [28] Chen Z, Christensen L, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(8):A1073-A1078
- [29] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, et al. *Science*, **2011**, **334**(6052):75-79
- [30] Bao W, Zhang Z, Gan Y, et al. *J. Energ. Chem.*, **2013**, **22**(5):790-794
- [31] Contes-de Jesus E, Santiago D, Casillas G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, **160**(2):H98-H104
- [32] Zaug J M, Soper A K, Clark S M. *Nature Mater.*, **2008**, **7**(11):890-899
- [33] Song J, Yu Z, Gordin M L, et al. *ACS Nano*, **2015**, **9**(12):11933-11941
- [34] Yamagata M, Ikebe S, Soeda K, et al. *RSC Adv.*, **2013**, **3**(4):1037-1040
- [35] Ling M, Qiu J, Li S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(38):11543-11547
- [36] Zhang Z, Zeng T, Lai Y, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **247**:1-8