

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY



BACHELOR'S THESIS



论文题目: 纳离子电池复合电极材料的制备及性能研究

学生姓名:	张泽宇
学生学号:	5121109012
专业:	应用化学
指导教师:	王开学
学院(系): _	应用化学



钠离子电池复合电极材料的制备及性能研究

摘要

作为一种新兴的化学电源,钠离子电池以其丰富的原料储量,较低的成本等优点受到 了研究者的重视。在这一背景下,钠离子电池近年来引起全世界范围内的广泛关注,关键 材料和相关技术研究进展迅速。目前钠离子电池的电极材料主要是分有机材料和无机材料 两种。本文会通过对比分析两种材料,找出有机小分子的优越性所在。进一步以一种有机 小分子 1,4-环己烷二甲酸(CHDA)作为钠离子电池电极,装配钠离子电池,得到了比容 量可以达到 138mAh/g 的钠离子电池(电流密度为 100 mA/g)。进一步表征电池的电化学性 能与物理结构。

由于共轭小分子羰基化合物十分易溶于有机非质子电解质溶液,从而导致了一些电池 容量下降,循环性能变差等一些问题。可以通过相关物理手段来阻止电极上羰基化合物的 溶解,例如可以通过负载活性物质来阻止其溶解,例如使用比表面积较大的物质(微孔碳 等)。本文还会进一步探索有机小分子 CHDA 与一些多孔碳的复合是否会提升钠离子电池电 化学性能。并得到了 CHDA 与碳纳米管(CNT)以质量比为 1:1 时复合的比容量达 163mAh/g 的钠离子电池(电流密度为 100 mA/g)。

关键词: CHDA, 钠离子电池电极材料, CNT, 有机羰基小分子



THE RESEARCH ON ORGANIC COMPOUNDS AS ANDOE MATERIALS FOR SODIUM ION BATTERIES

ABSTRACT

As a novel electrochemical power resource, sodium-ion battery (NIB) which has the advantage of abundant resources for electrode materials, significantly low cost draws attention of researchers. The research of sodium-ion battery gains the huge investment by the governments and corporations, leading to rapid development of the key materials and technology. Now, the electrode materials of sodium-ion battery contain two categories, including inorganic materials and organic materials. This paper will demonstrate the advantage of organic electrode based on a small molecule by analyzing two types of electrode materials. 1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA), one kind of small organic molecule was employed as electrode materials in this work. A specific capacity of 138_mAh/g was achieved. The electrochemical performance and structure of sodium-ion battery electrode are also characterized by a variety of techniques.

Since, the conjugate carbonyl small organic molecule can dissolve in the aprotic electrolyte solvent. This behavior causes some problem. Polymer electrode was used to can prevent the carbonyl compounds on the surface of electrode from dissolving. Some active material with a high specific surface area, such as, micropore carbon can also be used to solve such issue. This paper will further demonstrate the electrochemical performance improvement by compounds made up of CHDA and some porous structure carbon. Finally, I gained a sodium-ion battery with CHDA and Carbon Nanotube(CNT)_(mass ratio is 1:1) compose to electrode materials, for sodium ion batteries gives a specific capacity of 163_mAh/g.

Key words: CHDA, sodium-ion battery electrode materials, CNT, small organic molecule as electrode materials



	三
н	<u>>k</u>
	-1-

第一章 绪论1
1.1 研究背景1
1.2 钠离子电池的相关研究2
1.3 钠离子电池的正极材料4
1.4 钠离子电池负极材料6
1.4.1 硬碳材料6
1.4.2 钛的化合物8
1.4.3 钠合金10
1.4.4 有机化合物电极材料14
1.5 研究的目的和意义19
第二章 测试试手段21
2.1 循环伏安法21
2.2 X射线衍射(XRD)22
2.3 扫描电子显微镜(SEM)22
2.4 透射电子显微镜(TEM)22
2.5 BET 比表面积测试法22
2.6 红外吸收光谱(IR)23
第三章 实验部分23
3.1 引言23
3.2 实验步骤25
3.2.1 CHDA 为电极材料的钠离子电池的制备与性能测试
3.2.2 CHDA 与多孔碳管碳纳米管 CNT 复合材料
25
3.2.3 探索 CHDA 与其他的多孔材料复合26
3.3 实验分析26
3.3.1 CHDA 电极材料26
3.3.2 CHDA/CNT 复合电极材料30
3.3.3 CHDA/碳复合材料34
3.4 讨论36
第四章总结与展望37
参考文献38



钠离子电池复合电极材料的制备及性能研究

谢辞------40



第一章 绪论

1.1 研究背景

在过去的十几年中,世界上主要的能源供给来自于化石燃料。然而,化石燃料却是不可再生,具有对环境也有一定危害的污染的。为了解决这些问题,人们已经进行了大量的研究,内容包括太阳能电池、燃料电池以及其他可充电电池等等。锂离子电池是目前在便携储能材料中占主导地位的一种电池。但是,目前锂离子电池所需要的电极材料,如LiCoO₂,LiFePO₄,LiMn₂O₄都是十分有限的资源。在制备这些材料的过程中,常常会涉及到一些有害环境的过程。因此,目前急需一种可以达到资源节约以及环境友好型的电池。其中,能达到这种目的一种途径是开发一种环境友好可循环的有机材料,而这些材料的合成方式又常常是通过液相路径来合成。

第一种小分子有机电极材料是由 Williams, Byrned,与 Discol 与 1969 年发现 的^[1]。这种锂-二氯异氰尿酸钠复合物展现出了很高的能量密度。但是,这些小 分子有机材料仍存在一些弊端。由于有机小分子在有机电解质中的溶解性较好, 使得电极材料易溶解于电解质中,造成循环性稳定性较差。同时,有机小分子的 热稳定性也较差。近些年来,Tarasco^[2]和他的小组使用一些有机电极材料(比如 碳氧化合物,有羰基的共轭的芳香分子及包含 N 环的聚酮)来制作锂离子电池, 结果表明电池表现出良好的电化学性能。基于以上材料的表现,有机小分子,特 别是包含羰基的有机小分子成为了目前有机电极研究的明星材料。同时,这些材 料的物理和电化学性能可以比较轻松的进行修饰。更可喜的是,能够从可再生资 源中提取合成的这类有机材料会为锂离子电池的绿色化生产做出巨大的贡献。举 例来说,锂对苯二甲酸盐是一种很有研究前途的电极材料。这种物质既可以通过 氧化对二甲苯的途径制得,也可以循环利用对二苯甲酸聚乙烯塑料(PET)的途 径制得。

最近,在对下一代电池的研究中,钠离子电池又获得了研究者的青睐,是由于其无毒的特性以及与锂相比,地球上钠的含量相对丰富。与锂离子嵌入材料相比,钠离子嵌入材料得到的研究者的关注相对较少。很大程度上是由于钠离子的半径102pm比锂离子的半径76pm大不少,从而导致了在嵌附及脱附过程中动力学上有一定的困难^[3]。比如,许多无机镶嵌材料会组成一个3D的刚性网状结构, 而之间的这些小通道的大小刚刚足够锂离子进行扩散,但却不能容纳相对较大的 钠离子。而钠离子的扩散导致更大的应力(与锂离子相比)。相反的是,由于有 机材料与无机材料相比,其含有较少的刚性的结构,而更具有结构上的弹性,这

第1页共41页



使得钠离子在有机材料中的扩散迁移更为容易。所以,特别有助于解决钠离子扩 散迁移,有机材料更适用于作为钠离子电池电极的组成材料。

1.2 钠离子电池的相关研究

可充电的锂离子电池(Li-ion battery,LIB)是由锂离子两电极和可以传导 锂离子的电解质材料构成。第一种商业化的锂离子电池是碳/LiCoO₂型的锂离子 电池。锂离子电池最初是设计成一种为便携式电子产品充电的储能设备,并且每 一个电池的储能被限制在了100 Wh^[4]。钴/镍层状材料常常被用于储能更高但体 积更为小的电池的正极材料。由此电动汽车(混合动力型汽车)的电池模组的供 能可以增加到5000-20000Wh。在未来,以锂离子电池驱动的混合动力汽车投入 使用后,会大大降低人们对于化石燃料的依赖性。然而在电动汽车上需要大量的 锂离子电池,如果采用价格十分昂贵的钴作为电极材料,会造成十分严重的成本 问题。所以,从成本因素来考虑,以钴作为正极材料的锂离子电池难以得到大规 模的应用。最近全球对于先进高效储能材料的需求进一步提高。比如,现在要求 一种可以大规模应用于电网以及变电站的先进储能系统。目前,一些电池公司已 经开始研发一种兆瓦级别储能的锂离子电池。这种电池应用前景十分广泛,除了 常规发电途径储能以外,还可以应用于风力发电和太阳能发电的储能^[5]。

但是,我们同时也必须要考虑到使用锂,也就是锂离子电池的核心材料的可行性。虽然锂这种元素广泛分布于地壳中,但是锂并不能被称为一种含量丰富的元素,锂在地壳中的丰度只有仅仅 20ppm。而锂离子电极材料的价格(以 Li₂CO₃为例)在本世纪前十年中快速上涨。对锂离子电池的应用更为不利的因素是,锂在地壳中的分布是十分不均匀的,锂的分布主要集中在南美洲。所以锂电池的生产,很大程度上要依赖于南美洲进口的锂。与锂的不均匀分布相对的是钠,钠几乎分布在地壳的各处,是地壳中较为丰富的元素之一。更为重要的是,钠是碱金属中重量仅次于锂的第二轻的元素。凭借着丰富的储量以及较高的比能量,钠离子电池可能会成为锂离子电池的替代品。

为什么钠离子电池作为储能材料的前景十分诱人,钠丰富的储量是最简单明确的因素。当然,拿比能量的大小来相比,钠是具有显著的劣势的。电化学等量的Na⁺/Na的质量是Li⁺/Li质量的三倍。但是,考虑到具体应用情形,钠在比能量上的劣势就显得不那么明显了。以LiCoO₂和 NaCoO₂电池为例,二者的晶体结构类型相同,同样发生Co³⁺/Co⁴⁺的氧化还原反应。而二者的储能则为274和235 mAh g⁻¹,可以看出,钠离子电池的储能能力仅仅比锂离子电池少14%%。而二者在电压上的差距在未来可能会通过材料的创新得到缩小。类似的是,在体积大小相同空间,可以容纳的钠的量是少于锂的(钠的原子体积39.3 Å³,而锂的原子



体积为21.3 Å³,两者相差18 Å³)当对比LiCoO₂和 NaCoO₂在同体积下,二者容 纳的钠的差距也变得非常的小(32.3 Å³LiCoO_{2-,}_37.3 Å³NaCoO₂; $\Delta V = 5$ Å³)如 果最终的研究目标是一种固态钠金属电池,那么钠离子电池与锂离子电池在能力 方面的差距还是有缩小的可能的。因此,钠离子电池在将来与锂离子电池相比,还是有一定的竞争力的^[7]。

钠离子电解质溶液的导电性也比类似的锂离子电解质溶液导电性强。相关研 究表明,即使是低黏度的,处于非质子溶剂氛围中的 NaClO₄ 导电性比相同条件 下 LiClO₄ 高 10%至 20%。这种可能是由于钠和锂在非质子极性溶剂中溶解热的 不同^[8]。

钠离子电池在相对较低温的条件下可以工作,并且与一些高温的钠电池 (Na/S 和 Na/NiCl₂)相比^[9],钠离子电池中固态的金属钠并不作为阴极。上面那些 高温电池使用固态的陶瓷铝作为电解质,并且需要高温(300℃)使电极材料保 持液态来维持电极材料与固态电解质的良好的接触。由于液态钠与硫在如此高温 下作为活性材料,这种高温电池的安全性得不到保障。故,这类高温电池的商业 化受到了阻碍。与之相反的是,钠离子电池中的钠一般在温度相对较低的条件下 工作,所以钠会保持固态(过充电等特殊情况除外)。除了钠取代了锂以外,钠 离子电池和锂离子电池,在结构、充放电机制等方面基本相同。

对锂离子电池和钠离子电池作为电化学储能物质的研究始于 1980 年前。Li-TiS₂电池的制备与作为电化学储能装置的成功应用是在 1970 年^[10]。在之后的不 久,结构相似的 Na--TiS₂电池也于 1980 年被报道出来。而现在正广泛作为高效 储能材料的锂钴氧化物(LiCoO₂)锂离子电池也是在 1980 年被发现的。相似的 钠钴氧化物(Na_xCoO₂)钠离子电池也随之被合成^[11]。在早期的研究中钠离子电 池的相关研究成果是作为锂离子电池的研究综述被发表的。然而,在接下来的二 十多年中,科学家的研究集中在锂离子电池上,对于钠离子电池的研究则比较少。

在 1980 年之后,研究集中于锂离子电池是基于锂离子体系电池的能量密度 远高于钠离子体系下的电池。下表展示了典型的 Li/-LiCoO₂ 与--Na/NaCoO₂ 的充 放电曲线^[12]。如图,在放电结束阶段,锂离子电池 LiCoO₂ 的电压要比钠离子电 池 NaCoO₂ 高 1.0V。当两种电池都被充电到>100 mAh g⁻¹ 电压的差距减小到了大 约 0.4V,这与钠(2.71V)与锂(3.04V)的标准电极电势之差基本相同。

第二个重要原因是在很长的一段时间内缺乏合适的负极材料。在 20 世纪 80 年代中期,一些含碳材料被发现可以作为锂离子电池中锂的支撑物^[13]。现在,这些碳材料被广泛的应用于锂离子电池的负极材料,如无序碳,石墨等。尤其是石墨大大加速了对于对于锂离子电池的研究。然而,石墨却并不能作为钠的插入层的基座材料。在 1990 年前只有很少的关于钠离子电池负极材料的研究,比如说 Na-Pb 合金和无序碳。但不幸的是这些钠离子电池的能量密度都是低于石墨作



为负极的锂离子电池。

对于钠离子电池研究的第一个转折点是在2000年Stevens和Dahn^[14]报告了一种高储能的硬碳钠离子电池(达300mAh/g已经十分接近石墨做负极的锂离子电池)。由于其循环特性较差而导致电池不能广泛应用。现在,硬碳作为一种潜在的钠离子电池负极材料获得广泛研究。第二个重要的发现是Okada等人^[15]报告了NaFeO₂(基于Fe³⁺/Fe⁴⁺氧化还原反应)在钠离子电池中非常活泼。这个发现可能是基于LiCoO₂(目前仍被作为重要的高能锂离子电池电极材料)的发现。在由于这些重要的发现,人们重新重视起钠离子电池的相关研究。

1.3 钠离子电池的正极材料

钠离子电池的正极材料包括层状氧化物材料,隧道型结构氧化物(Na_xMO₂)等。本文主要介绍层状氧化物材料。

Delmas, Hagenmuller^[16]等人是于上世纪八十年代进行层状氧化物钠离子电池电极材料的研究。从钛到镍的3d过度金属的氧化物(LiMO₂, M是3d过渡金属)大多是层状结构,并且都是十分有利于钠的插入的。

目前最常见的金属氧化物的层状结构一般是以MO₆八面体共用边连接成一 平面。MO₆八面体在c轴以不同的方式堆积,就会有不同的层状结构。钠可以嵌 入的层状金属氧化物的结构一般有两种,Delmas分别将其称为O3型和P2型^[17], 在这两种构型中,钠分别处于正八面体和棱柱中。O3型NaMO₂中氧原子是以ccp 结构来堆积的,钠与其他3d过渡金属是填充在不同的正八面体空隙中(因为钠的 原子半径1.02 Å比其他3d过渡金属的原子半径要大,其它3d过渡金属的原子半径 小于0.7Å)P2型的金属氧化物中氧是以ABAB型堆积的,但钠在P2型金属氧化物 中所处的环境与O3型并不相同。由于钠原子的半径比锂原子的半径大,钠是填 充在棱柱中。

钠从O3型和P2型金属氧化物中脱嵌的过程也会伴随着金属氧化物结构的转变。在O3型金属氧化物,钠原子原本处于稳定的共用一边的MO₆八面体中。当部分钠从O3型金属氧化物中脱嵌出来,并有空穴产生时,钠处在棱柱中,整体结构更加稳定,就像P2构型一样。棱柱型空穴的形成是由于MO₂的滑动并且未伴有M-O化学键的断裂。这就导致了氧的堆积方式从"ABCABC"变成了"ABBCCA"这种结构被称作P3构型。类似的,P2构型的金属氧化物在发生钠的脱嵌过程中氧化物的结构也会发生改变,变成所谓的O2构型,如下图。





图1.1 层状金属氧化物的类型及相互转换

O3型的NaFeO₂•α-NaFeO₂是目前已知的一种典型O3型层状机构的金属氧化物,它也十分容易发生钠的嵌入过程。但是,目前还没有O3型的NaFeO₂可以直接合成的报导。合成这种物质只能通过高温下与氢氧化钾的水溶液反应。并且通过这种方式产生的产物应用于锂离子电池中是没有什么电化学活性的。

以O3型的NaFeO₂为电极材料的的比容量电压曲线如下,这种NaFeO₂钠离子电池最早是Takeda和他的研究同伴们发现的。







除此以外,还有一些隧道型结构氧化物(Na_xMO₂)、聚阴离子材料(橄榄石磷酸亚铁钠,氟化磷酸盐等)一些材料可以作为钠离子电池正极材料。但由于 正极材料不是本文所重点研究的内容,所以不做详细叙述。

1.4 钠离子电池的负极材料

与锂离子电池的负极材料种类类似,钠离子电池负极电极材料有以下四大种 类,(1)碳材料(2)氧化物与聚阴离子化合物(例如磷酸盐材料)(3)合金材 料(4)能发生转换的氧化物硫化物。在钠离子电池中,电解质在多个循环过后 会在负极分解,从而导致电压的下降,这给电池的长期使用造成了很大的影响。 不同的粘结剂、电解质和添加剂的选择,都会影响到电极表面一层钝化层的形成 (SEI),从而进一步影响到电池的电化学性能。目前的研究,主要集中在以上几 个因素上,希望能有所突破从而真正提高钠离子电池的电化学性能。

1.4.1 硬碳材料

在锂离子电池中,石墨已经广泛的被用于锂离子电池的电极材料。石墨做锂 离子电池的电极材料时,其电容量可以达到360mAh/g^[18],而理论的容量也不过 372mAh/g。在这种电池的充放电过程中,锂离子在石墨层与锂-石墨层(GIC) 来回转移。在电化学反应中,锂会与石墨生产LiC₆。但是,在钠离子电池中,以 石墨做电极发现,石墨没有像在锂离子电池中表现出较好的反应活性。这是由于 钠原子很难进入石墨的空隙中。尽管,少量的钠在加热或其他一些条件下会进入 石墨内,形成NaC₆₄^[19],但是这些进入石墨的钠的量与钾或者锂相比实在是太少 了。虽然在2014年发现,在乙二醇二甲醚电解液中,有较多的钠可以进入石墨结 构内部,并且可以制备出一种容量达100mAh/g还具有相当不错循环性能的电池。 但是这种电池的性能比锂离子石墨电池还是要差很多的。

第一种被发现的具有相对较高容量的含碳电极的钠离子电池是Doeff^[20]于 1993年发现的。他使用的是一种于石油焦炭热分解制得的软碳(soft carbon)。软 碳含有一种无序结构,并且软碳的石墨化温度在2800<u>℃</u>以上,碳化温度在600 至700<u>℃</u>之间。与石墨相比,软碳作为锂离子电池电极的电池,同样也有着相 对较高的比容量。但是,在第一圈循环过程中,电解质会在软碳电极表面分解, 从而会影响电池电化学性能。作为另一种含有无序结构的碳,硬碳(所谓的非石 墨化碳)同样由于被作为可能的锂离子电池负极材料而受到研究。尽管目前提出 了很多关于软碳和硬碳石墨结构的假说,但是,硬碳和软碳真正是什么样的结构 还没有被确认。由于硬碳的结构涉及到了合成条件例如碳源和合成温度,所以很 难有一种通用的结构模型来描述硬碳的具体结构。目前提出的硬碳结构模型有两 种类型,一种是像石墨一样的层状碳,另一种结构是无序堆积的碳形成的微孔结

第6页共41页



构。

硬碳作为锂离子电池电极已经获得了商业化,而且硬碳电极锂离子电池与石 墨电极锂离子电池相比,其理论容量还相对高一些(实际容量硬碳电极锂离子电 池略低于石墨电极锂离子池)。在2000年,Stevens 和 Dahn^[21]发现了第一种可以 于室温下作为钠离子电池电极的硬碳。他们通过在1000<u>℃</u>℃的高温下分解葡萄糖 制备硬碳样品。他们的硬碳电极钠离子电池容量达300mAh/g。这比石墨钠离子 电池的容量高很多。

硬碳电极的钠离子电池(以1300℃下碳化制得的硬碳)的充放电曲线如下。 可以看到,在第一个循环的过程中,有一个约0.8V的不可逆过程,说明在第一个 循环中有电解质的分解和硬碳电极表面钝化层的形成。电池的电压在第一个循环 中从1.2V到0.1V有一个突降,最后稳定在0.1V左右,此时电池容量是大约 300mAh/g。在接下来的氧化过程中,钠离子电池的容量保持在200mAh/g左右, 电压从0.1V增长到1.2V,说明,这个反应基本是可逆的。在接下来的循环中,硬 碳电极钠离子电池同样也有很好的电化学表现。



图1.3 硬碳钠离子电池充放电曲线

研究者在关于锂和钠是是以何种机理嵌入无序碳,并在电化学性能上有着反常的的高容量上做了很多的研究,目前主要提出了两种反应模型。Sato与Yata^[22]等人提出了一种基于LiC₂的模型。锂离子填充在碳层中,而Li₂则以共价键相连,并处在两层碳层之间。第二种模型是一种锂插入到微孔中的模型。这种模型被广泛的认可与解释锂插入无序碳之后锂离子电池为什么具有反常高的容量。在电化学反应的过程中锂和钠插入到以六边形结构相连的碳层之间的空隙中,然后进一步插入到微孔之中。通过X光衍射,这个现象可以获得证明。电位图上可以分为



两个部分,一个是突降到0.2V区域的部分,另一个是接近于Na/Na⁺电位的平台。 锂和钠插入到碳层之间然后进入微孔中的过程发生在电位突降区域和电位平台 区域。尽管锂和钠插入的过程经历了一个相似的过程。但是在钠离子电池和锂离 子电池中以相同的硬碳作为电极材料,两种区域的容量是不一样的。这个现象说 明了对于锂和钠,合适的微孔大小以及合适的碳层间的距离是不一样的

1.4.2 钛的化合物

钛的化合物,特别是钛的氧化物(TiO2等)和锂的钛酸盐(Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄) 作为锂离子电池的负极材料受到了广泛的研究。现在已知的就有很多钛材料可以 作为能让锂嵌入的物质。但是,在2010年前,只有两种已知的材料可以作为钠离 子电极负极材料分别是钠离子导体型的NaTi₂(PO4)₃(NASICON-type NaTi₂(PO₄)₃)与TiS₂。

(1) 钛氧化物和钛酸盐

最常见的钛的氧化物的存在形式是二氧化钛(TiO₂)。二氧化钛是一个以TiO₆ 为单位的正八面体构型,其中有一个四价的钛离子。不同构型的二氧化钛是由于 TiO₆正八面体的连接方式不同所致。由于四价的钛没有d电子,所以,所有的二 氧化钛多聚体都是不导电的绝缘体。由于钛的氧化物特别的稳定,无毒,相对廉 价以及储量丰富,钛的氧化物被作为锂离子电池电极负极材料获得了很多的关 注。很多种钛的氧化物多聚体被合成出来并作为锂离子电池中锂所要嵌入的材料 进行测试。在这些的氧化物多聚体中,锐钛矿型二氧化钛是最早的被用于锂离子 电池负极材料。这种矿物分布广泛,在很多矿石中都可以找到这种物质。在锐钛 矿型二氧化钛中TiO₆正八面体是以共用四边的方式来连接的,进一步,正八面体 以ccp堆积的方式连接成三维结构,如下图。



第8页共41页



每一个锐钛矿型二氧化钛结构可以储存0.5mol的锂原子。尽管,通过计算, 锂离子和钠离子在锐钛矿型二氧化钛中扩散迁移是十分容易的,但实际上微孔级 别的锐钛矿中,钠是不那么容易迁移的。最近,研究发现纳米级别的。锐钛矿(小 于30nm)材料的钠离子电池有很好的电化学性能。这可能是由于较小的锐钛矿 结构缩短了钠的迁移的距离,使钠的迁移变得相对容易,从而改善了电化学性能。 这种电池容量达到150mAh/g(相对应内部只有0.5mol的钠),电压达2.0V。但是 由于锐钛矿的原因,导致第一圈循环的效率相对较低(42%)。相似的电化学表 现在一些其他的无定型的二氧化钛中也被发现。相对的另一种构型的二氧化钛, 金红石型二氧化钛(八面体之间只共用顶点)作为目前已知的能量最稳定的多聚 二氧化钛,可以作为锂离子电池中锂的载体材料。微米级别的金红石型二氧化钛 锂离子电池电化学性能并不是很卓越,但是纳米级别的有很好的电化学性能。目 前,纳米级别的二氧化钛电极钠离子电池也被制备出来。Passerini^[23]的研究组发 现了一种非常好的二氧化钛钠离子电池,它是使用了NaClO4作为电解质,加入 EC:PC的溶液中。

(2) 锂的钛酸盐Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄

在锂的钛酸盐中,受到最多研究的是Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄。这种物质的结构是阳离 子有序的排列结构,其中四分之一的锂和全部的钠处于正八面体中,正八面体之 间以共用边的方式相连,并进一步连接而成三维结构。而剩下的锂原本处于四面 体结构中,形成尖晶石构型,如下图。



图1.5 Li[Li1/3Ti5/3]O4的结构

在进行电化学反应的过程中,当有锂离子嵌入到Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄中时,四面体中的锂会迁移到相邻的八面体之中,最终成Li₂[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄,与此同时钛的化合价由Ti(IV)降为Ti(III)。这个过程有一个最有趣的特点是在锂的迁移过程中,总体积是不会变化。这个体积不变对于电池的长期效率来说,是一个十分重要,并且



十分有益的特性。尽管与碳材料作为电极的锂离子电池相比Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄为电极 材料的锂离子电池的能量密度比较低,但是Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄锂离子电池的电解质很 难反应,且也不易发生电镀过程。

最近,Zhao的研究团队^[24]报告了第一种将钠嵌入到Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O4中作为钠 离子电极材料的发现。虽然这种电池的容量为155mAh/g,并且其电位也仅仅有 0.7V,但是这种电池具有十分良好的循环性能,在多圈循环之后,仍能保持与前 几圈相差不大的效率。由于这种电池的电势实在是太低,甚至低于1V,所以在 氧化还原过程中,电极极化现象不可避免,从而导致比较低的效率。在这种情况 下,选择合适的粘结剂就成为了改善循环性能的关键。下图展示了分别以PVDF, 海藻酸钠(NaAlg)和CMC作为粘结剂在1mol/L的NaFSA EC:DEC电解质溶液中 Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O4钠离子电池容量-电压的关系。可以看出。以海藻酸钠为粘结剂时, 电池的容量有159mAh/g,效率为75%。当以CMC为粘结剂时,电池表现出较高 的放电容量,达170mAh/g,同样电池的效率也达到81%。当采用传统的PVDF粘 结剂时,Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O4钠离子电池容量下降的非常的快。以海藻酸钠为粘结剂 时电池,电池的容量在最初的几圈循环中比较低,20几圈循环过后,容量基本稳 定在了150mAh/g。相似的是,以CMC为粘结剂时,20圈循环过后,容量也比较 稳定,大约在155mAh/g。



图1.6 不同粘结剂下Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄钠离子电池容量-电压的关系

1.4.3 钠合金

(1) 钠合金和钠的金属二元化合物背景

第十四族和第十五族元素,包括金属(Sn, Pb, Bi),准金属(Si, Ge, As, Sb)

第 10 页 共 41 页



还有一些非金属元素(P等)可以和钠形成二元的化合物(如下图)。这些与钠形成合金或者二元金属化合物的电极材料,作为潜在的电池负极材料,受到了很大的关注。并且,这些材料作为电极的钠离子电池与硬碳为电极的钠离子电池相比具有很高的容量。



图1.7 钠的合金与金属二元化合物

在过去的十年中,锂合金与锂的二元金属化合物作为电极材料已经获得了广 泛的研究。特别是锂-锡体系和锂-硅体系,以它们为电极材料的锂离子电池比目 前常用的石墨锂离子电池的容量要高很多。铝,作为一个第三主族的元素,也可 以和锂形成二元金属化合物。所以在锂离子电池中,可以用铜作为负极材料,锂 铝合金作为正极材料。但是,钠和铝不可以形成可以作为钠离子电池电极材料的 合金。

具有电化学活性的锂和硅形成的锂硅化物Li₁₅Si₄,是目前含锂最多的物质之一。这种物质已经受到了广泛的研究。对于钠来说,NaSi是目前已知的钠含量最多的钠硅二元化合物。在电化学性能方面,理论估计NaSi电池的容量不可避免的要比Li₁₅Si₄电池低很多。

Chevrier和Ceder^[25]指出,钠合金为电极材料的钠离子电池,要比锂合金为电极的锂离子电池能量密度要低很多。钠与铅或锡合金为电极的电池的单位体积容量大约只有1130mAh/g。

钠在一系列 Na-M (Si, Ge, Sn,和 Pb 等第四主族元素)合金中所占据的空间 是独立于 M 金属,关于嵌钠的情况,是恒定在 30.3 Å³ 每个钠原子,对应钠在 Na-M 合金中摩尔体积是 18.2mL/mol。体积的变化有将近两倍的锂(14.8 Å³/Li and 8.9 mL/mol)。如此巨大的体积变化使得这种材料在钠离子电池上的商业化应用 变得十分困难。这种体积的改变会导致长期的循环后,电池的电极钝化十分的严 重,最终会导致电池的容量受限以及电池效率下降。

第 11 页 共 41 页



目前研究人员尝试从很多方面来克服这种巨大的体积变化,包括:粘结剂、 添加剂以及对样品的微孔化处理等等。最早取得进展的研究是Jow^[26]与1987年发 表的关于钠-铅合金的研究。尽管在电化学循环中,有着巨大的体积变化(大于 400%),但是以这种合金为电极材料的钠离子电池有着很稳定的循环性能。一个 铅为材料的电极,加入高聚物聚笨并以无氟高聚物作为粘结剂的钠离子电池有着 非常好的循环性能。尽管铅由于其原子量十分的大,这限制了这种电池在实际中 的应用,但这却是钠合金在电池电极领域第一个重大的发现。最近另一个重要的 发现是三氟化磷和钠作为钠离子电池电极材料的电池,有着十分高的容量,达 2600mAh/g。

(2) 锡合金和锑合金作为电极材料

锡与锑可以与钠形成二元合金。电化学过程中,钠-锡合金有几个阶段的变化,分别是Sn,Na_{0.6}Sn,Na_{1.2}Sn (无定型), Na₅Sn₂,和Na₁₅Sn₄ 于25 \mathbb{C} 。当在嵌钠过程中,形成Na₁₅Sn₄,电池理论容量可以达到847mAh/g。另外,钠离子电池中还会在90 \mathbb{C} 左右形成NaSn和无定型的Na_xSn (x \approx 2.25),这种结构进一步形成六方晶格的构型的Na₅Sn₂^[27]。

最近,发现加入聚丙烯酸酯 (PAA) 粘结剂可以有效的改善锡材料钠离子电 池的电化学性能。如下图, Sn-PAA钠离子电池甚至可达760mAh/g的容量。而且, 当以聚丙烯酸酯代替PVDF后,钠离子电池的电化学效率也获得了显著的提升 ^[28]。但是Sn-PAA电池经过多圈循环以后容量下降较大,这可能是由于电极材料 结构的变化以及电解质材料在钠-锡合金电极表面发生反应。当少量的FEC加入 到电解质溶液中后,锡PAA电极的电化学表现获得了很大的提升,这与硬碳和钛 氧化物比较相似。如下图,锡电极钠离子电池在20圈循环后仍有700mAh/g的容 量,几乎是硬碳钠离子电池的两倍。







图1.8 Sn-PAA钠离子电池电化学性能

Qian^[29]的研究团队通过将导电碳加入锡粉中并进行球磨搅拌制得锡/碳复合电极。以这种材料为电极的钠离子电池有着610mAh/g的容量。而且在高达2000mA/g的电流下,经过500周期的循环以后,电池仍然能够保持50%的容量,尽管Sb/C电极钠离子电池在没有加入FEC时,只能在前50个循环中有还不错的表现,但是在加入5%的FEC后,钠离子电池的电化学性能获得了很大的提升。在经过100圈的循环后,钠离子电池依然能够保持一开始容量的94%。

一种锡与铅的合金同样被作为钠离子电池的负极材料而受到关注。通过机械 搅拌制得一种复合的锡铅/碳电极材料。以这种锡铅/碳电极材料为电极的钠离子 电池具有较高的初始容量(540mAh/g),同时也具有较好的循环性能,在50圈循 环过后,电池依然能够保持原来80%的容量。比单一一种金属与碳的复合电极 Sn/C与Sb/C更好的是,这种材料经过多圈循环后,可以保持一个更高的容量。而 且,在这种合金电极材料的充放电过程中,没有一个充放电平台,说明合金的充 放电模式是与单一一种金属的充放电模式是不一样的。

(3) 磷材料

磷,一种位于元素周期表上第五主族的非金属元素,有三种同素异形体,红 磷白磷和黑磷。红磷是在磷的所有同素异形体中相对稳定的一种物质,其无定型 结构和结晶结构现在都是已知的。作为钠离子电极材料,可以发生三电子可逆氧 化还原反应的红磷为电极材料的钠离子电池被制备出来(理论计算,其容量约为 2600mAh/g)。相似的是,以磷碳复合物为电极的钠离子电池也被制备出来。需



要说明的是Na₃P水解会生成有味而且有毒的PH₃,这会大大限制这种电池的实际应用。但是与其他的Na合金不同的是,在嵌钠过程中,磷材料的体积的变化是非常的小的。可能是由于钠和磷之间是有共价键,所以磷化钠中钠的摩尔体积体积只有Na-M合金和金属钠的77%-59%。磷材料的钠离子电池的理论容量要比金属钠高27%。

尽管这种材料在嵌钠过程中,电极材料体积的变化要比其他钠合金材料要小,但是在高反应活性的Na₃P表面,电解质会发生反应。而相对的Li₃P循环性能则较好。相似的,锡和铅与钠形成的合金,在钠离子电池中可逆的形成钠的磷化物可以通过使用无氟粘结剂例如聚丙烯酸钠(PANa)得到改进。

1.4.4 有机化合物电极材料

有机化合物有着丰富的种类,也是十分有潜力成为钠离子电池的负极材料。 事实上,有很多共轭有机化合物已经被成功报导作为锂离子电池的电极材料。最 早对锂离子有机电极材料的研究始于一种 P 型传导的高聚物。由于这种方式不受 到阳离子的影响,所以可以比较容易的应用到钠离子电池上。由苯胺/o-硝基苯 胺作为电极的钠离子电池有着达 3.2V 的平均电压和 180mAh/g 的容量。(即使 在 50 个循环之后,电池的容量仍然能够达到 170mAh/g)而聚三苯胺作为电极的 钠离子电池也有着良好的电化学表现^[30]。

有机共轭羰基化合物/高聚物在锂离子电池体系中是一种良好的电极材料。 Li2C₆O₆就是一种高效可充电锂电池的电极材料^[32]。在进行氧化还原反应时,共 轭有有机物上的羰基(>C=O)上的氧会先得到一个电子,形成氧负离子,接着 再吸引锂离子靠近,形成新的碳氧锂化学键(>C-O-L)。受到启发,五方酸^[33] 的二钠盐作为电极的钠离子电池被制备出来,并且有着不错的电化学性能。含有 羰基的聚合物得到了研究,但是由于聚合物在有机溶剂中较差的溶解性导致以羰 基聚合物为电极材料的钠离子电池的容量相对较小。

目前对二苯甲酸的二钠盐也是一种获得较大关注的钠离子电池负极材料。以对 苯二甲酸钠(Na₂C₈H₄O₄)为负极电极材料的钠离子电池也被报道发现。对苯二 甲酸盐可以可逆的插入两个钠离子,并形成如下图的结构。对苯二甲酸盐作为电 极材料还具有可以通过改变苯上的基团来改善电化学性能的优点。最近 Armand^[34]等人使用一些共轭双羧酸盐,例如对苯二甲酸锂作为锂离子电池的负 极材料对苯二甲酸钠为负极才对钠离子电池的放电曲线如下。







电压在 0.3V 到 0.5V 之间有一个平台,而在第一圈的循环中由于电解质在电极表面反应从而导致了电池的效率不高(大约只有 60%)。对苯二甲酸钠为电极材料的钠离子电池有着相对较大的容量(超过 250mAh/g)并且在多圈循环后,电池的容量仍然能保持在一个比较高的水平。

并且,苯环的替代物及取代基,异构体等还会影响这个过程的热力学以及动力学属性。纯的对苯二甲酸二钠是由重结晶过程制得的。在水中加入对苯二甲酸以及氢氧化钠溶液。加入乙醇,并搅拌使对苯二甲酸二钠在乙醇水的混合物中析出。由于苯环的共轭效应所导致的稳定性,使得对苯二甲酸具有相当低的 pKa 值(分别是 3.51 与 4.82),由酸碱理论可知,这使得 H 可以比较容易的被 Na 所取代。傅里叶红外光谱图如下,表明了金属羧酸盐的生成,如图。





可以看出,原本由于两个羧酸 H 所存在的 1671 峰与 1420 峰,在失去 H 得 到 Na 后,两峰的位置移动到了 1551 与 1380。锂取代的图谱也有相似的结果。 可以看出,确实是生成了金属羧酸二钠盐。纯的对苯二甲酸二钠可以通过热重分 析 TGA 或者差热分析 DTA 来确认。为了进行对比,由氢氧化钠与对苯二甲酸 直接在室温下于乙醇溶液中反应,所得产物同样进行热重分析,如图。



图 1.11 对苯二甲酸钠热重分析

直接在乙醇中制得的样品在热重曲线上有两个节点,分别是 320<u>℃ 摄氏度</u>与 640<u>℃ 摄氏度</u>,这说明了产品是对苯二甲酸二钠与对苯二甲酸钠的混合物。对苯 二甲酸二钠与对苯二甲酸钠分别于 640<u>℃ 摄氏度</u>和 320<u>℃ 摄氏度</u>分解。与此相 对的是,在水/乙醇中重结晶制得的样品是纯的对苯二甲酸二钠,它只在 640<u>℃</u>

第 16 页 共 41 页



才分解。这表明纯化过程可以显著的改善材料热稳定性,也有可能解决材料在高 温状态下的安全问题。

最近,共聚的席夫碱^[35]作为一种非常有潜力的钠离子电池负极材料获得了研 究者的关注。在共聚席夫碱中碳氮双键在电化学反应过程中是非常活跃的部分。 这种钠离子电池的容量可以达到 350mAh/g。

由于有机电极材料具有廉价、安全的特点,关于有机锂离子材料电极电池的研究越来越多,其中一种有机染料花四甲酸二酐(PTCDA)³⁵又被称为"红 224"。 花四甲酸二酐有芳香性,并且含有两个酸酐基团(C₂₄H₈O₆)。以花四甲酸二酐

(PTCDA)为负极材料的锂离子电池在 100mA/g 的电流下,容量可以达到与 130mAh/g。将花四甲酸二酐(PTCDA)聚合后,所制得的锂离子电池循环性能 更好,在多圈的循环后,仍然有较高的效率。最近,研究人员发现了以花四甲酸 二酐(PTCDA)的聚合物为电极材料的钠离子电池同样有着较好的电化学性能。 奇怪的是单个的花四甲酸二酐作为钠离子电池材电极材料,却没有人进行尝试。 这可能是认为容量会比较低的缘故。直到 Wei Luo 的研究团队,报导了一种具有 高容量和较好的效率的 PTCDA 钠离子电池。,这种电池的电压能够达到 1-3V,在电流为 10mA/g 时,容量可达 145mAh/g(电流为 100mA/g 时,容量为大约 91mAh/g),并且,这种电池在循环 200 圈以后,仍具有较好的稳定性。当电池 放电到 0.01V 时,在第一圈可以得到一个可达 1017mAh/g 的容量。然而,经过 长期的充放电,电池电极的结构会发生类似"塌陷"的改变,从而影响到电池的 容量。

以钠片为参比电极,玻璃纤维为隔膜,将1.0 M NaPF₆加入到 EC:DEC = 1:1 的溶液中为电解质制成小的纽扣电池,来进行 PTCDA 钠离子电池的电化学性能 测试。如下图所示,在第一个放电过程中(即钠嵌入 PTCDA 中),在 2.3V 处 有一个放电的电压平台。以 10mA/g 电流放电可以得到 134mAh/g。可以注意到 的是导电剂 Super-P 对于电池容量的贡献小到几乎可以忽略。上面这个放电平台 形成的原因应该是花四甲酸二酐在电化学过程中形成了烯醇化钠的结构所致。放 电容量可达 134mAh/g 同时也说明了在放电过程中花四甲酸二酐失去了两个羰 基,形成了 Na₂PTCDA 结构如下图(b)。在接下来充电到 3.0V 的过程中,在 2.5V 出有一个电压平台钠从烯醇化钠中脱离出来。这个平台同时也表明了在脱 钠和嵌钠过程中,上面两种物质结构都是共存的。当放电进行到第二个循环时与 2.5V 处形成了一个小平台,而原来 2.3V 的平台变成了 2.1V 和 2.2V 两个平台。 说明了钠离子可能是相继的插入到 Na_xPTCDA 之中。在经过最初的两圈循环之 后,钠离子电池的电化学表现稳定下来,如下图 c,d 展示了电池第三第四圈的 充放电曲线(容量为 145mAh/g)。





图 1.12 PTCDA 钠离子电池前四圈的充放电曲线

PTCDA 的晶体结构与钠离子电池循环的稳定性有着密切的关系。为了研究 PTCDA 在嵌钠脱钠过程中的结构的变化,可以使用 X 射线衍射(XRD)对其进 行分析。如下图,9.2°衍射角对应的是(011)晶面在循环中几乎消失,伴随着 在 6°的衍射角出又有新的峰形成。这可能是由于 6.0°新形成的峰是由(011 晶面从内层延伸所致)在接下来的脱钠过程中(5到7)9.2°的峰右重新形成了, 而 6°的峰则依然存在。可以得到以下结论,在上面的过程中,是有不可逆的结 构变化发生。与此同时,12.4 (021),24.8 (042)和 27.6 (102)等处的峰都是先变 小然后恢复到原来的形状,这说明了在脱钠嵌钠过程中,氧化还原反应不仅仅是 发生在羰基和烯醇钠间,同时也还涉及到了 PTCDA 之间可逆的晶体结构的变化。 XRD 衍射图还说明了 10 圈以后的谱线和一开始的谱线形状基本相同。表明 PTCDA 的结构在循环中保持不变。



图 1.13 前七圈循环后的 XRD 图

红外光谱(IR)也记载了 PTCDA 在充放电前后可能的结构变化信息,由下

第 18 页 共 41 页



图 c 可知在大约 1788cm⁻¹ 处的峰所代表的是 PTCDA 中的羰基基团。而这个峰在 放电到 1V 的过程中则逐渐变弱,表明了在反应过程中 PTCDA 有部分但不是全 部的羰基发生了改变。相似的是一个位于 1821 cm⁻¹的新峰在反应过程中形成,此峰对应的应当是新形成的烯醇钠的化学键(C-O-Na)。在重新充电到 3.0V 后 (5 到 7),位于 1788cm⁻¹的峰又逐渐恢复。表明在脱钠的过程中,又有羰基的 形成。然而,在 1821 cm⁻¹ 处的峰在充电过程中中没有消失。考虑到 PTCDA 的 电化学活性较高,这个 1821 cm⁻¹ 处的峰可能是由于在钠离子电池电极表面形成 了 SEI 的原因所致。他们所做的循环伏安测试结果也支持了之前的充放电数据。



图 1.14 前七圈循环后的 PTCDA 红外谱图

1.5 研究目的和意义

通过以上介绍,我们可以发现目前钠离子电池电极材料的研究有了很大的发展与进步,开发出很多具有良好的电化学性能的钠离子电池电极材料。但是,我 们同样也该认识到,在这个领域中,仍然有许多问题待研究解决:例如无机电极 材料的电池循环稳定性较差,电池经过多圈循环以后,容量下降较多;有机电极 材料电池虽然循环稳定性较好,但电池容量相对较低。

1、4-二羧基环己烷(CHDA)具有两个羧基和一个六元环。CHDA可以在得 失电子的同时,也得到或失去两个钠离子,起到在电池中传递钠离子的作用。 CHDA 是一种潜在的钠离子电池电极材料。在 CHDA 的六元环上,可以通过改 变六元环上的取代基,改变空间位阻和电子密度,最终影响到电池的电化学表现。

因此,本论文将进行以下两个方面的工作:

一是参考对苯二甲酸电池的制备方法,制备一种 CHDA 为电极材料的钠离 子电池。并将 CHDA 与 CNT 进行复合,制备得到 CHDA/CNT 复合材料,并对 复合材料进行进一步表征电池的电化学性能和物理结构表征。在制备复合材料



时,对 CHDA 的负载量进行了优化。

二是尝试将 CHDA 与其他多孔碳材料活性炭和介孔碳(CMK-3)分别进行

复合,探讨 CHDA 与不同碳材料复合对电性能的影响。从而提高电池的容量。



第二章 测试手段

2.1 循环伏安法

伏安法通过分析电化学过程中的电流于电压的关系,可以反映一些电极材料 相关的电化学性能。其中循环伏安法(Cyclic Voltammetry)是一种获得广泛应用的 技术。它不仅仅可以反映电化学反应的电极材料的性质,还可以研究电极过程, 研究一下化学修饰电极,也可以用于定量分析(只不过目前应用较为有限)^[36]。

循环伏安法是将一种扫描电压施加在电极上,其电压随时间匀速增大,到达 顶峰后再以与电压增大时相同的速率匀速下降,直至与起始电压相同为止。整体 来看,成等腰三角形9如下图。在实际应用中,这种三角形扫描脉冲电压要不断 进行循环。



在这个三角形脉冲电流的前半部分,当从正极向负极扫描时,电活性物质在 电极上还原,发生还原反应如下,产生所谓的还原波。

$O+ze \Longrightarrow R$

当从负极向正极扫描时,电活性物质在电极上氧化,发生氧化反应如下,产 生所谓的氧化波。

R → O+ze

所以,一次三角形脉冲扫描,可以进行一次完整的氧化过程和一次完整的还 原过程。因此这种测试方法叫做循环伏安法。一般的,通过循环伏安法,可以得

第 21 页 共 41 页



到一些相关数据阳极峰电流 i_{pc} ,阳极峰电位 φ_{pc} ,阴极峰电流 i_{pa} 和阴极峰电位 φ_{pa} 。 在可逆的电极过程中,有 Sevick-Randles 方程 $i^{p}=Kz^{2/3}AD^{1/2}v^{1/2}c$

峰电位与条件电极电位的关系是 $\varphi^o = \frac{\varphi_{pa} + \varphi_{pc}}{2}$

2.2 X 射线衍射(XRD)

X 射线衍射是一种可以用来鉴定原子或者分子晶体结构的手段,这是由于晶体中的原子整齐规则的排列,对于具有波粒二象性的 X 光来说,当晶体中原子间的距离合适时,原子就可以起到与类似光栅的作用,从而造成从一个方向射入的 X 光向不同的方向进行衍射散射。通过测量散射的角度和强度,检晶器可以产生一个晶体内部电子密度的三维图像。通过这个电子密度图像,原子在晶体中的位置和一些其他的信息就可以被测定出来。由于很多物质如盐类、金属、矿物,还有很多的有机物、无机物、生物大分子度可以形成晶体,所以 X 射线衍射分析有着广泛的应用领域,也是很多自然学科发展的基石。X 光衍射分析可以用来测量原子的大小,化学键的长度和类型,在不同矿物中原子的分布规模等等。^[37]

2.3 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜是一种通过向样品表面发射一束电子,并持续进行扫描来获 得样品表面图像的一种电子显微镜。发射到样品表面的电子会与样品表面的原子 相互作用,产生不同种的包含样品表面形态与组成的信号。电子束通常是以光栅 模式进行扫描,扫描电子显微镜可以获得分辨率超过一纳米的图像。扫描电子显 微镜的观测条件十分的宽泛,可以在真空下,低真空下,甚至潮湿的条件下观测 样品,也可以在低温条件或者常温下观测样品。

2.4 透射电子显微镜(TEM)

透射电子显微镜(TEM)是一种发射一束电子并使其穿过非常薄的样品的 显微镜,当这些电子透射过样品时会与样品中的原子相互作用。产生的图像放大 并显示在成像装置例如荧光屏上,或者被一些传感器感知到,例如 CCD 相机。 由于波长较小,通过透射电子显微镜可以获得成像精度远高于光学显微镜的图 像。这使得使用者可以观测到非常详细的细节,例如单个的原子,这比光学显微 镜可以观测精度高了几千倍。透射电子显微镜可以应用于广泛的研究领域中,涉 及到物理、化学、生命科学等学科。在癌症研究,病毒学,材料科学等反面也有

第 22 页 共 41 页



广泛的应用。

2.5 BET 比表面积测试法

Brunauer-Emmett-Teller 理论(BET)是为了解释气体物质在金属等物质表面进行吸附脱吸附的原理,并依此原理来测定一些物质表面的参数。在1938年, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett,和 Edward^[38] Teller 第一次在 ACS 杂志上发表了关于 BET 理论的研究成果。BET 理论是关于使用非腐蚀性气体(如氮气, 氩气, 二氧化碳等)作为被吸附物来测量固态物质表面一些参数。

BET 理论是 Langmuir 理论的延伸扩展,有着如下的假设:___

- 1. 气体分子可以无限的吸附在固体表面;
- 2. 吸附层之间没有相互作用;
- 3. Langmuir 理论可以应用于每一层。

由上可以推带出 BET 等式

$$rac{1}{v \left[(p_0/p) - 1
ight]} = rac{c-1}{v_{
m m} c} \left(rac{p}{p_0}
ight) + rac{1}{v_m c},$$

$$c = \expigg(rac{E_1-E_{
m L}}{RT}igg)$$

C 为 BET 常数

以此,收集一系列数据,可以计算出固体表面空间分布等一些物理参数。

2.6 红外吸收光谱(IR)

不同的分子具有不同的结构,而分子在吸收了红外辐射之后由于结构的不一 致,从而也会有不一样的红外分子光谱。红外吸收光谱可以通过对比目标物质谱 图和已知物质谱图的相似性,来判断目标物质是否含有一些基团,从而进一步了 解目标分子的结构。所以说红外光谱是一种可以帮助解释说明分子机构的一种有 力的手段。红外光谱可分为三个普带,分别是,近红外(780 ~ 2500nm)、中 红外(2500 ~ 25000nm)和远红外(25000 ~ 1000000nm)。不同的谱带有 不同的特征,也有不同的用处。比较常见的是 1500cm⁻¹ 以下的指纹区,可以用 来判定一些特殊的分子结构。

在一些具有偶极矩的分子化合键振动时,当有红外辐射的频率和这些化合键 振动频率相同时,分子就会吸收能量,发生跃迁,从而产生红外吸收光谱。当得 到红外吸收光谱后,可以依据光谱对化合物结构进行推断。最后,可以对照标准

第 23 页 共 41 页



光谱图集进行对照,来验证化合物结构十分正确。常用的光谱图有 DMS 图集, Sadtler 图集, API 图集等^[39]。

第三章 实验部分

3.1 引言

与对苯二甲酸钠结构相似的是,有一种小分子有机物 1、4-二羧基环己烷 (1,4-Cyclohexanedicarboxylicacid, CHDA)也具有两个羧基和一个六元环。1、 4-二羧基环己烷可以在得失电子的同时,也得到或失去两个钠离子,起到在电池 中传递钠离子的作用(见下图)。不仅如此,在1、4-二羧基环己烷的六元环上, 可以通过改变六元环上的取代基,改变空间位阻和电子密度,最终影响到钠离子 电池的电化学表现。



1、4-二羧基环己烷作为钠离子负极电极,是否会像对苯二甲酸一样,有着 较好的电化学性能?本课题会对此进行详细的研究。

由于有机小分子羰基化合物十分易溶于有机非质子电解质溶液,导致了一些 相关的问题。目前,研究者认为,可以通过以下手段来解决。第一是涉及到电池 结构方面的一些改变,通过相关手段物理手段来阻止电极上羰基化合物的溶解, 例如使用聚合物电解液。还可以通过负载活性物质来阻止其溶解,可以使用比表 面积较大的物质,例如微孔碳等。但是,负载活性物质所加入的多孔碳材料会造



成电池的比容量下降等问题。而使用聚合物电解液则会造成电池的电极表面产生 阻抗,同样会对电池的效率有影响。那么在 CHDA 中负载活性物质,对于电池 的容量、循环性能是否有积极的影响。本课题也会进行研究。

3.2 实验步骤

3.2.1 CHDA 为电极材料的钠离子电池的制备与性能测试

- 将质量比为 5:4:1 的 1、4-二羧基环己烷,导电剂 Super-P,粘结剂海藻酸钠 混合均匀。再干研磨混合物 20 分钟直到混合物的颗粒较小。之后在混合物中 滴入少量水润湿,继续进行研磨,直到被研磨的混合物基本看不到明显的颗 粒物为止(在湿研磨的过程中可以加入及少量的异丙醇来帮助研磨)。
- 将研磨好的材料均匀的涂抹在铜箔上,真空干燥(温度为120℃)。制作圆形 电极片。压片,并称量其质量。裁剪相同铜片上未涂布混合材料的部分为电 池电极形状。两者质量之差即为铜片上涂布的混合材料的质量。
- 3. 以钠为对电极,混合物为工作电极,装配成纽扣电池。
- 4. 进行电化学性能表征,包括进行循环伏安(CV)测试、阻抗(EIS)测试、 充放电比容量的测试等。
- 5. 对电极材料进行物理表征,包括红外(IR),扫描电子显微镜,透射电子显微镜,BET测试等等。分析其物理结构是否能够对应相应的电化学过程。

3.2.2 CHDA 与多孔碳管碳纳米管 CNT 复合材料

- 分别将 CHDA 与碳纳米管多孔碳管以质量比 4:6,5:5,6:7 的配比进行复合。
 复合的过程是先将 CHDA 溶解在乙醇中。加热使多孔碳管孔中的气体脱吸附,再抽真空。在搅拌下,将 CHDA 的乙醇溶液加入到 CNT(真空条件下)中。
 继续加热搅拌,蒸干乙醇即可得到 CHDA 与 CNT 的复合物,此时部分 CHDA 会被负载到 CNT 的孔之中。
- 将质量比为 5:4:1 的复合物,导电剂 Super-P,粘结剂海藻酸钠混合均匀。再 干研磨至混合物 20 分钟直到混合物的颗粒较小。之后在混合物中滴入少量水 润湿,继续进行研磨,直到被研磨的混合物基本看不到明显的颗粒物为止(在 湿研磨的过程中可以加入及少量的异丙醇来帮助研磨)。
- 3. 以钠为参比参比电极, 混合物复合物为电极负极, 工作电极装配成纽扣电池。
- 4. 对三种不同配比的复合物为电极的钠离子电池,进行电化学性能测试,主要



测试其在 100 圈循环后的容量,以及电池循环的效率。选出容量最高的复合物配比。

 进行电化学性能表征,包括进行循环伏安(CV)测试、阻抗(EIS)测试、 效率,充放电比容量的测试等。对电极材料进行物理表征,包括红外(IR), 扫描电子显微镜,透射电子显微镜,BET测试等等。分析其物理结构是否能 够对应相应的电化学过程。

3.2.3 探索 CHDA 与其他的多孔材料复合

- 1. 将 CHDA 与介孔碳 CMK-3,活性炭分别进行复合,装配得钠离子电池。
- 2. 对其进行电化学性能测试, BET 测试。将结果与 CHDA 与 CNT 复合材料为 电极的钠离子电池性能进行对比。

3.3 实验分析

3.3.1 CHDA 电极材料

CHDA 电极材料具有良好的电化学性能。电池首圈的充放电比容量能够达到 240mAh/g 和 149 mAh/g (电流密度为 100 mA/g),即使在经过了 100 圈的循环之 后,电池仍然能够保持138mAh/g的比容量(电流密度为100mA/g)。CHDA钠 离子电池前五圈的充放电的比容量电压曲线如下(在电流为100 mA/g下)。如图, 电压范围是 3.0V 至 0.0001V。在第一圈放电曲线中,电压迅速下降到 0.5V,随 着钠离子的继续插入,电压一直下降到 0.01V。电压在 0.5V 处出现一个平台的 可能的原因是由于电解质在活性的电极表面分解形成 SEI 膜所致。SEI 膜的形成 同时也导致了电池库伦效率的下降,电池的首圈库伦效率只有 60%。曲线在 0.3V 处还有一个平台, 而形成这个平台的原因是由于两个钠离子的插入, 使得羰基中 的碳氧双键转变为 C-O-Na 键。这个过程同时也伴随着电子的获得的过程。钠离 子电池在实际应用中面临的一个问题是,当电池的氧化还原电位过低时(接近 0V),金属钠更加容易枝晶化产生钠金属枝晶,从而影响钠离子电池的安全。而 CHDA 钠离子电池具有相对较高的氧化还原电位,从而可以有效避免这个问题。 在 0.1V 处比容量电压曲线上还有一个平台。产生这个平台的原因可能是由于加 入的含碳导电剂 Super-P, 也是具有孔状结构, 可以进行钠的嵌附和脱嵌过程, 从而在首圈循环中为电池增加了约 100mAh/g 的比容量(Super-P 在钠离子电池 中的比容量类似与硬碳,可达115mAh/g)。





在 100 圈循环之后,见下图,以 CHDA 为电极材料的钠离子电池的比容量 最终稳定在了 138 mAh/g(电流密度为 100 mA/g),比第一个循环下降了 55%左 右。可见这种电池是十分的优良的。这是由于有机材料 CHDA,其含有较少的刚 性的结构,而更具有结构上的弹性,从而使钠离子在其中的扩散迁移更为容易。 特别由于有助于解决钠离子扩散迁移的动力学问题。另一方面 CHDA 的结构也 减短了钠离子扩散过程中迁移的路径的长度。在长期多次循环以后,电池电极材 料的结构没有发生类似"塌陷"等形式的结构改变,使得电池比容量也没有过于 显著的变化。





通过测试 CHDA 钠离子电池在循环 1 圈, 5 圈, 10 圈, 100 圈的阻抗后也可 以证明电池具有良好的循环稳定性。如下图, 曲线左端类似与半圆的部分在第五 圈循环以后, 其形状改变就基本不大, 说明电池电极的内阻没有大的变化, 电池 的比容量在经过多圈循环以后, 变化不大。





第 28 页 共 41 页



下图给出了扫描范围为0.01-3.0 V 扫速为0.1mV/s 下的 CHDA 钠离子电池循环伏安曲线。在第一圈循环过程中,与 0.5V 处对应一个还原峰,而这个峰在接下来的第二第三次扫描中消失。形成这个峰的原因是在活性电极表面电解质与第一个循环中发生反应,在电压表面形成 SEI 膜所致。这也与前面放电比容量电压图上的 0.5V 处的平台相对应。更加可靠的说明了 SEI 膜的形成。在 0.3V 处的峰电流也于前面比容量电压图中 0.3V 的平台相对应。



图 3.5 前三圈 CHDA 钠离子电池循环伏安曲线

为了说明 CHDA 在充放电前后的结构的变化,进行红外吸收光谱测试。下 图是在第一圈充放电后,将电极材料从极片上刮下来,进行红外测试。可以看到 在放电后 1650cm⁻¹ 的表示羧基中的碳氧双键变弱,并且由于在放电后,形成碳 碳双键,导致峰向低波数方向移动。



CHTA&CNT充放电后IR对比



3.3.2 CHDA/CNT 复合电极材料

为了进一步提高钠离子电池容量,改善循环性能,尝试将钠离子电池与多孔的碳纳米管复合。为了筛选出 CHDA 与碳纳米管最佳的配比,分布将 CHDA 与多孔碳管以质量比 4:6,5:5,6:4 的配比进行复合。三者的循环比容量图如下(电流密度为 100 mA/g)。





图 3.7CHDA 与 CNT 以质量比 4:6, 5:5, 6:6 复合的电池容量循环图

复合材料中 CHDA 含量为 40%时,钠离子电池的首圈放电比容量在 106mAh/g,在经过 100 圈循环之后,由于有机小分子结构不容易发生"塌陷等 改变"的影响,比容量下降了为91mAh/g,仅仅下降了 14%。复合材料中 CHDA 含量为 50%时,钠离子电池的首圈放电比容量在 253mAh/g,在经过 100 圈循环 之后,,比容量下降了为 163mAh/g,复合材料中 CHDA 含量为 60%时,钠离子 电池的首圈放电比容量在 160mAh/g,在经过 100 圈循环之后,比容量下降了为 108mAh/g。通过以上对照实验,可以得到 CHDA 与 CNT 的最佳配比:复合材料中 CHDA 含量为 50%。

复合物电极材料中 CHDA 含量为 50%时的电池前五圈的充放电的比容量电压曲线如下(在电流为 100 mA/g下)。如图,电压范围是 3.0V 至 0.01V。在第一圈放电曲线中,电流迅速下降到 1.5V,随着钠离子的继续插入,电流一直下降到 0.01V。电压在 1.5V 处出现一个平台的可能的原因是由于电解质在活性的电极表面分解形成 SEI 膜所致。SEI 膜的形成同时也导致了电池库伦效率的下降,电池的首圈库伦效率只为 62%。曲线在 0.3V 处还有一个平台,而形成这个平台的原因是由于两个钠离子的插入,使得羰基中的碳氧双键转变为 C-O-Na 键。这个过程同时也伴随着电子的获得的过程。与前面未复合 CNT 时 CHDA 为电极的

第 31 页 共 41 页



钠离子电池相对比,可以发现无论是首圈容量还是 100 圈后的容量,复合物电池 都具有更好的表现。



图 3.8 复合物中 CHDA 含量为 50%时电池前五圈的充放电曲线

50%CHDA 含量的复合材料电池前三圈的循环伏安测试结果如下,电位可以 分别于前面比容量电压图相对应(扫描范围为 0.01-3.0 V 扫速为 0.1mV/s)。在 复合后,第一圈之后的扫描过程中,复合物电极的循环曲线重合性更好,说明在 复合后,电池的循环性能得到了改善。



图 3.9 复合物中 CHDA 含量为 50%时电池前 3 圈的 CV 曲线

第 32 页 共 41 页



形成复合物后电池电化学性能得到改善,是否是因为在复合过程中有新的化 学物质生成?为了检验这一点,需要进行 XRD 测试。CHDA,CNT,二者的复 合物的 XRD 谱图如下。CHDA 在 16°时有特征峰,CNT 在 44°的时候有特征 峰。二者复合之后,16°和 44°的峰都还存在,并且,在复合后,没有 CHDA 和 CNT 上都没有的新的峰出现。说明,复合后的物质中是含有 CDT 和 CHDA 的,但是并没有新的物质生成。在复合后 CHDA 的 16°的峰变弱也说明了确实 有部分 CHDA 进入了 CNT 管壁表面。





从复合物的 SEM 图和 TEM 图中也可以看出也,确实 CHDA 负载到了 CNT 的孔之中,如下图,空心碳管中的小孔,有一部分黑了很多。说明确实有 CHDA 负载到了 CNT 的表面。







图 3.11 CNT 的 SEM 图像(左) CHDA 与 CNT 复合后的图像(右)

TEM 的图像说明了相同的问题,从透射电镜的照片中,可以看出,_<u>空心的</u> CNT <u>内部有很多黑色部分的物质管壁并不光滑,附着有一些物质</u>,这些<u>黑色图</u> 块所代表的就是负载到 CNT 管壁的 CHDA。



图 3.12 CHDA 与 CNT 复合后的 TEM 图像

为了说明确实发生了负载过程,进行 BET 测试。通过 BET 测试的结果,可 以确定在负载前后,CNT 的吸附能力是否发生了变化,CNT 的孔径分布是否也 发生了变化。测试结果如下。由吸附脱吸附曲线可知,在负载之后,CNT 的吸 附量变小,表明有 CNT 比表面积变小,有物质负载在 CNT 的孔之上。负载确实 发生。CNT 的孔径分布图可以说明同样的问题,在负载前的 CNT 中,存在一些 介孔和微孔(小于 50nm)。而在负载之后,介孔和微孔消失了很多。说明 CHDA 的负载,有效的减小了比表面积,会有少量物质堵塞了这些管孔。







图 3.14 CNT 与 CHDA 复合前后的孔径分布

3.3.3 CHDA/碳复合材料

CHDA 与碳纳米管复合后,有着良好的电化学性能。CHDA 与其他的多孔 碳材料复合,对钠离子电池的电化学性能,又有着怎样的影响。选取活性炭,和 介孔碳(CMK-3)与 CHDA 以质量比为 1:1 进行复合。对以此为电极的钠离子

第 35 页 共 41 页



电池进行电化学性能测试如下。结果如下图。在100圈循环之后,CHDA与CMK-3 复合后,比容量可以达到153mAh/g(电流密度为100mA/g)。CHDA与活性炭 复合后,比容量为114mAh/g(电流密度为100mA/g)。但是二者都没有比容量 超过160mAh/g的CHDA与CNT复合的效果好。







图 3.16 CHDA 与活性炭复合后循环比容量曲线

3.4 讨论

CHDA 为电极的钠离子电池虽然有着较好的循环稳定性,但是比容量为 138mAh/g(电流密度为 100 mA/g),相对较低。

尝试将 CHDA 与多孔碳 CNT 进行复合,来提高电池的比容量。在 CHDA 与

第 36 页 共 41 页



CNT 的质量比分别为 4:6, 5:5, 6:4 的三种情况下,得到电池的比容量分别为 91mAh/g,163mAh/g,108mAh/g(电流密度均为 100 mA/g)。CHDA 与 CNT 以质量比为 5:5 的比例复合以后,在保持良好的循环稳定性的同时,比容量有了一定的提高,可以达到 163mAh/g。当 CHDA 含量过多或者过少时,电池的比容量都会降低。原因是由于 CNT 在电极中是作为活性物质的载体,活性物质的量 对比容量的大小起比较显著的影响。当 CNT 含量过高时,相对的活性物质 CHDA 含量会减少,导致了比容量的下降。当 CNT 含量较少时,CNT 作为活性物质的载体,发挥的作用不明显,整体而言,电极更加接近纯的 CHDA 电极。所以,CHDA 与 CNT 的比例要控制在一个合理的数值。只有这样电池的比容量才会最大。

——CNT 与其他碳材料(活性炭以及 CMK-3)相比, CNT/CHDA 复合材料 电池比容量高于其他两种碳材料与 CHDA 的复合材料。CHDA/活性炭复合材料 电池的比容量为 114mAh/g(电流密度为 100 mA/g), CHDA/CMK-3 复合材料 电池的比容量为 153mAh/g(电流密度为 100 mA/g)。原因在于, CNT <u>不仅具有</u> 大量的微孔,还有管与管之间相交的介孔结构,可以同时它可以构筑一个三维的 导电网络,<u>不仅可以使 CHDA 很好的附着,也可以提供离子传导,进而改善了</u> 电池的电化学性能。从而使电池具有较高的比容量。



第四章 总结与展望

本文以有机小分子 CHDA 为电极材料,装配一种钠离子电池,并对这种钠 离子电池进行的电化学性能的测试和物理表征。进一步将 CHDA 与 CNT 进行复 合。探究复合和钠离子电池的容量以及循环性能是否有提高。还对 CHDA 与 CNT 复合的最佳配比进行了筛选。得到了二者质量比为 1:1 时,复合物钠离子电池电 化学性能最好。

由于有机小分子羰基化合物十分易溶于有机非质子电解质溶液,导致了一些 相关的问题。目前,研究者认为,可以通过以下手段来解决。这种手段涉及到电 池结构方面的一些改变,通过相关手段物理手段来阻止电极上羰基化合物的溶 解,例如使用聚合物电解液。还可以通过负载活性物质来阻止其溶解,可以使用 比表面积较大的物质,例如微孔碳等。但是,负载活性物质所加入的多孔碳材料 会造成电池的比容量下降的问题。结果表明:在电流密度为100 mA/g 时,CHDA 与 CNT 复合材料的放电比容量从 138mAh/g 提升到了 163mAh/g 以上。说明在这 种钠离子电池中负载活性物质,积极意义相对较大。

CHDA 与 CNT 复合后有更好的电化学表现,本课题中还探究了 CHAD 与其他多孔碳材料进行复合(CMK-3 与活性炭,这两种物质的孔径分布于 CNT 大不相同)后电化学性能的改变。这些物质复合以后,电化学性能有一定的提升,但是效果还是不如 CNT 的提升大。

在本课题中,由于客观原因,没能对 CHDA 以外其他一些含羰基小分子作 为钠离子电池电极材料进行探究。相信这个领域还是有很多值得研究的内容。



参考文献

[1] Newman, G. H.; Klemann, L. P. J. Electrochem. Soc. 1980, 127, 2097.

[2] Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B.Mater. Res. Bull. 1980, 15, 783.

[3] Delmas, C.; Braconnier, J.-J.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P.Solid State Ionics 1981, 3–_4, 165.

[4] Abraham, K. M. Solid State Ionics 1982, 7, 199.

[5] Paulsen, J. M.; Dahn, J. R. J. Electrochem. Soc. 2000, 147, 2478.

[6] Lu, Z.; Dahn, J. R. J. Electrochem. Soc. 2001, 148, A710.

[7] Lu, Z.; Dahn, J. R. J. Electrochem. Soc. 2001, 148, A1225.

[8] Yabuuchi, N.; Komaba, S. Sci. Technol. Adv. Mater. 2014, 15,043501.

[9] McLaren, V. L.; West, A. R.; Tabuchi, M.; Nakashima, A.; Takahara, H.; Kobayashi, H.;

Sakaebe, H.; Kageyama, H.; Hirano, A.; Takeda, Y. J. Electrochem. Soc. 2004, 151, A672

[10] Berthelot, R.; Carlier, D.; Delmas, C. Nat. Mater. 2011, 10, 74.

[11] Roger, M.; Morris, D. J. P.; Tennant, D. A.; Gutmann, M. J.; Goff, J. P.; Hoffmann, J. U.;

Feyerherm, R.; Dudzik, E.; Prabhakaran, D.; Boothroyd, A. T.; Shannon, N.; Lake, B.; Deen, P. P. Nature 2007,445, 631.

[12] Platova, T. A.; Mukhamedshin, I. R.; Alloul, H.; Dooglav, A. V.Collin, G. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009, 80, 224106.

[13] Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Ikeuchi, I.; Garsuch, A.; Schulz-Dobrick, M.; Komaba, S. Chem. Commun. 2014, 50, 3677.

[14] Cheng, J.-H.; Pan, C.-J.; Lee, J.-F.; Chen, J.-M.; Guignard, M.; Delmas, C.; Carlier, D.; Hwang, B.-J. Chem. Mater. 2013, 26, 1219.

[15] Wang, X.; Tamaru, M.; Okubo, M.; Yamada, A. J. Phys. Chem.C 2013, 117, 15545.

(134) Chagas, L. G.; Buchholz, D.; Wu, L.; Vortmann, B.; Passerini, S. J. Power Sources 2014, 247, 377.

[16] Wadsley, A. Acta Crystallogr. 1953, 6, 433.

[17] West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S.Solid State Ionics 1988, 28–30 (Part 2), 1128.

[18] Tepavcevic, S.; Xiong, H.; Stamenkovic, V. R.; Zuo, X.;Balasubramanian, M.; Prakapenka, V. B.; Johnson, C. S.; Rajh, T. ACS Nano 2011, 6, 530.

(160) West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Jacobsen, T.; Atlung, S. J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 3061.

[19] Tarascon, J. M.; Hull, G. W. Solid State Ionics 1986, 22, 85.

[20] Tarascon, J. M.; Hull, G. W.; Marsh, P.; Haar, T. J. Solid State Chem. 1987, 66, 204.

[21] Park, J.; Kim, J.-S.; Park, J.-W.; Nam, T.-H.; Kim, K.-W.; Ahn, J.-H.; Wang, G.; Ahn, H.-J. Electrochim. Acta 2013, 92, 427.

[22] Spahr, M. E.; Novák, P.; Haas, O.; Nesper, R. J. Power Sources 1995, 54, 346.

[23] Tamaru, M.; Wang, X.; Okubo, M.; Yamada, A. Electrochem. Commun. 2013, 33, 23.

[24] Kim, H.; Shakoor, R. A.; Park, C.; Lim, S. Y.; Kim, J.-S.; Jo, Y.N.; Cho, W.; Miyasaka, K.; Kahraman, R.; Jung, Y.; Choi, J. W. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 1147.



[25] Erragh, F.; Boukhari, A.; Elouadi, B.; Holt, E. J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1991, 21, 321.[26] Barpanda, P.; Ye, T.; Avdeev, M.; Chung, S.-C.; Yamada, A. J. Mater. Chem. A 2013, 1, 4194.

[27] Ha, K.-H.; Woo, S. H.; Mok, D.; Choi, N.-S.; Park, Y.; Oh, S.M.; Kim, Y.; Kim, J.; Lee, J.; Nazar, L. F.; Lee, K. T. Adv. Energy Mater.2013, 3, 770.

[28] Barpanda, P.; Nishimura, S.-i.; Yamada, A. Adv. Energy Mater.2012, 2, 841.

[29] Yakubovich, O. V.; Karimova, O. V.; Melnikov, O. K. Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1997, 53, 395.

[30] Kawabe, Y.; Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Fukuhara, N.;Inamasu, T.; Okuyama, R.; Nakai, I.; Komaba, S. Electrochem. Commun.2011, 13, 1225.

[31] Kawabe, Y.; Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Fukuhara, N.;Inamasu, T.; Okuyama, R.; Nakai, I.; Komaba, S. Electrochemistry 2012,80, 80.

[32] Chen, H.; Hao, Q.; Zivkovic, O.; Hautier, G.; Du, L.-S.; Tang, Y.; Hu, Y.-Y.; Ma, X.; Grey, C. P.; Ceder, G. Chem. Mater. 2013, 25,2777.

[33] Chen, H.; Hautier, G.; Ceder, G. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 19619.

[34] Barpanda, P.; Chotard, J.-N. 1.; Recham, N.; Delacourt, C.; Ati, M.; Dupont, L.; Armand, M.; Tarascon, J.-M. Inorg. Chem. 2010, 49,7401.

[35] Tripathi, R.; Gardiner, G. R.; Islam, M. S.; Nazar, L. F. Chem.Mater. 2011, 23, 2278.

[36] Barpanda, P.; Oyama, G.; Nishimura, S.; Chung, S. C.; Yamada, A. Nat. Commun. 2014, 5, No. 4358.

[37] Jache, B.; Adelhelm, P. Angew. Chem. 2014, 126, 10333.

[38] Franklin, R. E. Proc. R. Soc. London, Ser. A 1951, 209, 196.

[39] Jenkins, G. M.; Kawamura, K. Nature 1999, 231, 175.

[40] Ban, L. L.; Crawford, D.; Marsh, H. J. Appl. Crystallogr. 1975, 8,415.

[41] Shiraishi, M. Introduction to Carbon Materials; The Carbon Society of Japan: Tokyo, 1999; p33.

[42] Dahn, J. R.; Xing, W.; Gao, Y. Carbon 2007, 35, 825.

[43] Azuma, H.; Imoto, H.; Yamada, S.; Sekai, K. J. Power Sources 2005, 81, 1.



谢辞

转眼间就要毕业了,在做毕设的一个学期中,我要感谢所有帮助过、照顾过 我的人。我得到了王开学师的悉心指导,没有老师您的帮助,就不会有我今天的 毕业设计成果。正是在与老师的交流中,我才逐渐明白什么是科研,如何搞科研。 老师教会我的不仅仅是学术上的东西,更启发了我应该如何思考分析问题。老师 您严谨的治学态度与孜孜以求的科研精神将会是我奋斗的目标,帮助我更好的成 长,老师您将会是我一生敬重的长者。

同时,我也要感谢课题组马超师兄。从实验操作到最后毕业论文的撰写,都 离不开马超师兄的帮助与指导。师兄在实验上给予的帮助,让我学会了很多基本 操作、应急处理的能力和思考问题的方法,正是因为马师兄的帮助,让我对钠离 子电池有了更进一步的了解。

我要特别感谢我的家人和朋友,无论何时何地你们都是我的后盾!



THE RESEARCH ON ORGANIC COMPOUNDS AS ANDOE MATERIALS FOR SODIUM ION BATTERIES

Over the past several decades, the major energy source globally has been fossil fuels, which are non-renewable, finite, and environmentally hazardous. In efforts to address these problems, clean and sustainable energy systems have been studied including solar cells, fuel cells, and rechargeable batteries. Li ion batteries are currently the dominant energy storage systems in the portable electronic device market. However, the commonly used electrode materials in Li ion batteries are inorganic compounds of $LiCoO_2$ -, $LiFePO_4$ -, and $LiMn_2$ -O₄ prepared from limited mineral resources. Additionally, the synthetic steps of these materials often include energy demanding ceramic processes. Therefore, there is demand to prepare future electrode materials from renewable resources with minimum energy consumption. One possible approach to this end is to supply electrode materials from biomass or recyclable organic materials.

The material's abundance is a simple and clear reason as to why sodium ions are attractive as charge carriers for rechargeable batteries. A decrease in the theoretical gravimetric and volumetric reversible capacity is also a clear disadvantage when compared between Li and Na metal electrodes. The electrochemical equivalent of Na⁺/Na is more than three times heavier than that of Li⁺/Li. However, the difference in the theoretical reversible capacity becomes smaller when compared for LiCoO₂ and NaCoO₂ as layered oxides with the same crystal structure. When one-electron redox of the cobalt ion $(Co^{3+}/Co^{4+} redox)$ is assumed to occur, the theoretical capacity is calculated to be 274 and 235 mAhg⁻¹ for LiCoO₂ and NaCoO₂, respectively. As a result, reversible capacity is reduced by only 14%. The sacrifice is found in the voltage difference. This problem can be potentially solved if the material's innovation is realized in the future, and current research progress to overcome this problem is shown in this review. Similarly, the volumetric capacity of Li metal is much larger than that of Na metal because of the large difference in the molar volume of Li and Na metals (21.3 Å³ per Li atom and 39.3 Å³ per Na atom; $\Delta V = 18$ Å³). The difference in the volumetric capacity becomes much smaller when compared for



LiCoO₂ and NaCoO₂ because the difference in the molar volume for LiCoO₂ and NaCoO₂ is small (32.3 Å³ per LiCoO₂ and 37.3 Å³ per NaCoO₂; $\Delta V = 5$ Å³). If the final target is to realize the battery technology based on the sodium ions, not metal, the energy sacrifice can be potentially reduced, and therefore, NIBs are expected to be the competitive battery system for LIBs.

This paper will introduce the common materials for the Sodium ion batteries' electrode, including layered oxides, polyanionic compounds, carbon-based electrode materials, Ti-based compounds, Na alloys and organic compounds. Especially, this paper will concentrate on the organic meterials.

Sodium ion batteries have recently gained recognition as an intriguing candidate for next-generation battery systems, largely on the basis of their non-toxicity and potential cost advantages stemming from the natural abundance of Na resources. Compared to the wide attention given to lithium insertion materials, there have been limited studies on sodium insertion materials, primarily due to the poor kinetics of the Na ion de/insertion reaction caused by the relatively larger ionic radius (102 pm) of the Na cation than that of the Li cation (76 pm). For example, many inorganic intercalation materials composed of a 3D network have rigid structure and relatively small tunnel size proper to diffusion of Li⁺ ion but not of larger Na⁺ ion. Thus, intercalation of the larger Na⁺ requires a greater lattice expansion, resulting in the larger strain compared with that produced by Li⁺. This causes a slower diffusivity of Na+ than Li⁺. Therefore, a larger tunnel size seems to be favorable for the diffusion of Na⁺ due to smaller structural perturbation. Of course, an exceptional case may exist because the diffusion barrier of Na-⁺ ion can be lower than that of Li-⁺ ion depending on the host lattice structure, as suggested from theoretical calculations. [16] In contrast, organic compounds have structural flexibility because of their less rigid structure compared to inorganic compounds, which in turn provides higher mobility of Na ions in organic compounds. Accordingly, organic compounds are considered good candidates as electrode materials in Na ion batteries, particularly for overcoming the problem of poor kinetic properties.

According to the research of Yuwon Park, Dong-Seon Shin, the organic electrode material, disodium terephthalate, was obtained using simple wet chemistry and showed excellent electrochemical performance, thus making it a promising candidate for Na ion batteries. The capacity fading was negligible over 90 cycles and the rate performance was as good as commercialized electrode materials of lithium ion batteries, although the Na cation is 1.3 times larger than Li cation. The redox potential



was around 0.4 V vs. Na/Na⁺, which is ideal for the anode applications from the view point of safety and energy density. Also, various derivatives of disodium terephthalate were easily synthesized and exhibited different electrochemical properties compared to disodium terephthalate. These findings imply that the thermodynamic and kinetic properties of organic electrodes can be controlled by the chemical modification of benzene-carboxylate scaffolding through the addition of functional groups. Because of this structural richiness of the organic architecture, organic electrode materials will be successfully utilized for the next generation rechargeable batteries.

Ji's group has demonstrated for the first time that commercial PTCDA sub-micrometer rods without any modification exhibit high electrochemical reversibility in forming Na_{2-x} PTCDA ($0 \le x < 2$). The high capacity (\approx 140 mAh/g at 10 mA g-⁻¹), good rate performance (91 mAh/g at 1000 mA/g), and excellent cycle life for 200 cycles in the potential range of 1–3 V demonstrate PTCDA as a promising cathode for SIBs. The crystal structure of the PTCDA electrode, revealed by exsitu XRD, is well maintained during cycling in a voltage range from 1 to 3 V. This indicates that the concerned possible dissolution of PTCDA may not be a serious issue in the EC/DEC and NaPF-₆ based electrolyte. They also discovered that Na ions can be incorporated by the fused aromatic rings in PTCDA, and a very high capacity of 1017 mAh/g is observed through the first discharging PTCDA to 0.01 V. Our results point out that the retention of the crystal structure over cycling is instrumental for superior electrochemical performance of organic-based electrodes in SIBs.

This paper will demonstrate the advantage pf organic electrode based on a small molecule by analyzing two types of electrode materials. I gained a sodium-ion battery with the 1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid(CHDA), one kind of small organic molecule as electrode materials, which has the specific capacity of 138mAh/g. The electrochemical performance and structure of sodium-ion battery electrode are also tested by kinds of methods.

Since, the conjugate carbonyl small organic molecule can dissolve in the aprotic electrolyte solvent. This behavior causes some problem. Some physical way can prevent the carbonyl compounds from dissolving on the surface of electrode such as using polymer electrolyte. Some active material with a high specific surface area, such as, micropore carbon can also be used to solve such issue. This paper will further demonstrate the electrochemical performance improvement by compounds made up of CHDA and some porous structure carbon. Finally, I gained a sodium-ion battery with CHDA and Carbon Nanotube(CNT) (mass ratio is 1:1) compose to electrode



materials, for sodium ion batteries gives a specific capacity of 163_mAh/g.