

离子液体非共价诱导制备碳纳米管/石墨烯集流体用于钠金属负极

刘稳^a 王昱捷^a 杨慧琴^a 李成杰^{*,b} 吴娜^{*,c} 颜洋^{*,a}^(a) 大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室 盘锦 124221)^(b) 潍坊科技学院 化工与环境学院 山东省化工资源清洁利用工程实验室 潍坊 262700)^(c) 河北师范大学 化学与材料科学学院 河北省无机纳米材料重点实验室 石家庄 050024)

摘要 钠金属电池因丰富的钠资源储备在大规模储能中具有广泛的应用前景。然而钠金属电池存在钠金属活性高、形成的固体电解质界面膜(SEI膜)不稳定、金属钠体积膨胀大等问题,限制了其应用。本工作利用离子液体与sp²碳间的非共价作用,诱导碳纳米管和还原氧化石墨烯进行自组装,制备得到了碳纳米管支撑的石墨烯高导电三维多孔碳(3D-GC)集流体。制备得到的3D-GC具有三维多孔结构,可以为金属钠提供较大的储存空间。另外,复合材料具有较高的导电性,得到了较低的金属钠的沉积过电位(5.6 mV)。3D-GC@Na 负极具有良好的电化学性能,在电流密度为1 mA·cm⁻²,沉积容量为1 mAh·cm⁻²时,在240次充放电循环过程中始终保持了较高的库伦效率(CE),平均CE为99.6%。与Na₃V₂(PO₄)₂F₃组装全电池也表现出优异的电化学性能。

关键词 离子液体; 还原氧化石墨烯; 碳纳米管; 非共价作用; 钠金属负极

The Preparation of Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Current Collector by Non-covalent Induction of Ionic Liquid for Sodium Metal Anode

Liu, Wen^a Wang, Yujie^a Yang, Huiqin^a Li, Chengjie^{*,b} Wu, Na^{*,c} Yan, Yang^{*,a}^(a) State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)^(b) Shandong Engineering Laboratory for Clean Utilization of Chemical Resources, Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China)^(c) Key Laboratory of Inorganic Nanomaterials of Hebei Province, College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract Sodium metal batteries have been regarded as promising candidates for next-generation energy storage systems due to their impressive capacity and natural abundance. However, the high reactivity of Na, unstable solid electrolyte interface (SEI) and Na metal dendrite growth with safety hazards inhibit their applications. Various strategies have been proposed to solve the above issues. Designing porous current collectors has been recognized as one of the most promising solutions. Porous carbon/carbon nanotubes/graphene-based materials are widely investigated as host materials for sodium metal anode. However, the sp² carbon faces serious issues, such as aggregation or stacking because of their π - π interactions. Herein, we tackle this issue by using ionic liquid as additive during hydrothermal process. The non-covalent interaction between 1-butyl-3-methylimidazolium (Bmim⁺) and sp² carbon (carbon nanotubes and reduced graphene oxide) helps to inhibit the aggregation of CNTs and the stacking of rGO layers. Also, their interactions induced the CNTs and rGO to form three dimensional (3D) porous carbon (3D-GC) current collector. The ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bisulfate ([Bmim][HSO₄]) plays great role as a stabilizer and surfactant. The reduced surface tension of the system is also favorable for uniformly interweaving the CNTs and rGO. The prepared 3D-GC exhibit micro-meso-macro porous structure, which provides a large storage space for sodium metal. Meantime, the composite shows a high electrical conductivity, leading to a low deposition overpotential (5.6 mV) of sodium metal. As a result, the 3D-GC@Na anode exhibit an impressive cycling stability for over 1450 cycles (2900 h) at 1 mA·cm⁻² with a capacity of 1 mAh·cm⁻². Moreover, when being used in full cells with Na₃V₂(PO₄)₂F₃ as cathode, they also show well performances.

Keywords ionic liquid; reduced graphene oxide; carbon nanotube; non-covalent interaction; sodium metal anode

* E-mail: cjli@wust.edu.cn; willywu@hebtu.edu.cn; yanyang@dlut.edu.cn

Received May 10, 2023; published July 21, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (22179018, 22279028), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (2021MS132), Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2020QB129) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (B2021205019).

项目受国家自然科学基金(22179018, 22279028)、辽宁省自然科学基金(2021MS132)、山东省自然科学基金(ZR2020QB129)和河北省杰出青年基金(B2021205019)资助。

1 引言

近年来,随着便携式电子产品、新能源电动汽车和智能电网的快速发展,人们越来越追求高能量密度和低成本的电池. 锂金属负极由于高理论比容量掀起了研究的热潮,然而由于锂在地壳中含量有限,导致了锂资源的价格逐年升高,因此锂金属电池并不适合被用于大规模储能技术^[1-3]. 与锂处于同一主族的金属钠负极的理论比容量高达 1166 mAh·g⁻¹ 并且具有较低的还原电势(-2.714 V vs. 标准氢电极)^[4-6], 为了实现大规模的更清洁、高效二次电化学储能, 钠金属电池(SMBs)被认为是大规模储能系统的最佳选择. 尽管钠金属负极在能量密度和成本方面具有天然性优势^[7], 但钠金属电池在充放电过程中面临着诸多挑战. 首先, 金属钠化学性质比较活泼, 易与现在常用的有机电解液发生反应, 同时, 生成的固体电解质界面膜(SEI膜)机械性差、易破裂, 降低了电池的效率^[8-9]. 其次, 电流密度不均, 诱发不均匀的钠沉积, 产生钠枝晶, 会刺穿隔膜和脆弱的 SEI 膜, 造成安全隐患^[10-12]. 此外, 钠金属电池在电化学循环过程中, 由于缺少内部框架的限制, 金属钠会趋近于无限膨胀^[13-14], 严重的体积膨胀也会使 SEI 膜破裂, 降低金属钠的使用效率.

基于钠金属面临的诸多问题, 众学者采取了一系列措施来解决. 一是通过电解质的改性来构建更加稳定的钠金属界面^[15-16]. 比如通过调控电解液和添加剂的成分或组分来改善 SEI 膜的组成^[17-18]. 二是构筑人造 SEI 膜保护钠金属负极^[19-20]. 三是设计三维多孔集流体诱导钠离子均匀沉积^[13,21]. 其中三维多孔集流体可以有效地降低电流密度来调控 Na 的成核行为, 从根源上抑制钠枝晶的产生^[22-23]. 其中, 碳材料(石墨烯类、碳纳米管、碳纤维等)具有比表面积大、密度低、稳定性好等优点, 在稳定钠金属均匀沉积方面具有巨大的应用潜力^[24-25]. Zhang 等^[21]报道了用商业化碳纤维纸(CFP)作为 3D 集流体, 在电流密度为 1 mA·cm⁻², Na 容量为 1 mAh·cm⁻² 的测试条件下可以稳定地进行 100 圈镀/剥钠行为, 平均库伦效率高达 99.5%. 抑制了钠枝晶的生长, 提高了钠金属电池的循环性能. Liu 等^[26]构建了一种具有中空管状纤维单元的氮氧共掺杂三维碳布(CC)作为镀钠的集流体, 解决钠枝晶的问题. 复合负极材料由于分层孔隙的增多从而增加了钠的储钠位点, 同时 N/O 共掺杂提高亲钠性, 因此获得了良好的电化学稳定性. Zhao 等^[27]设计了以碳纸(CP)为框架, 加入 N 掺杂碳纳米管(NCNTs), 获得用于钠金属电池的 Na@CP-NCNTs 复合负极材料. 3D 碳纸作为钠金属负极的骨架, 而垂直的 N 掺杂碳纳米管可以有效降低 CP 与金属钠之间的接触角, 增大了材料的“亲钠性”, 获得了良好的电化学性能. Zheng 等^[28]报道了多种官能团对碳基底的亲钠性的影响, 证明了羰基(-C=O)、羟基(-OH)、酯键(-COOR)的引入, 有利于金属钠的均匀沉积.

还原氧化石墨烯(rGO)作为一种二维石墨烯基衍生材料, 具有质量轻、比表面大、官能团丰富的优点^[29]. 作为钠金属电池集流体时, 可以有效降低钠金属成核电势, 限制了钠枝晶的生长^[30]. 然而, 还原氧化石墨烯作为集流体时仍存在两个问题. 首先, 氧化石墨烯(GO)在还原过程中由于层间较强的 π - π 相互作用导致制备得到的 rGO 产生堆叠, 降低了 rGO 集流体的空间储钠能力; 其次, rGO 上的含氧官能团的存在会影响其电导率, 增大钠金属的沉积电势. Luo 团队^[31]将高温熔融的 Na 吸收到膨胀的还原氧化石墨烯层间的空间, 制备了 GO 含量为 4.5%(质量分数)的 Na 金属复合负极. 与 Na 金属相比, 复合钠金属负极具有更好的硬度、强度和抗腐蚀稳定性, 在长期的镀钠/剥钠循环中取得了良好的稳定性. 碳纳米管(CNTs)作为另外一种 sp² 杂化一维碳材料也因其高导电性受到了广泛的研究^[13]. 然而, 碳纳米管间也存在较强的 π - π 相互作用^[32], 使得其在与材料复合过程中存在严重的团聚现象. 离子液体(IL)是一种仅由阴阳离子组成的室温融盐. 咪唑基离子液体与 sp² 碳之间存在较强的静电/ π - π 相互作用, 可以有效地稳定 sp² 碳材料, 防止 sp² 型碳材料的堆叠/团聚^[33-34].

因此, 我们通过一种简单的静电诱导的方法, 构筑了碳纳米管支撑的石墨烯三维多孔碳(3D-GC)集流体. 利用咪唑基离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim][HSO₄])与 sp² 碳间的静电相互作用, 实现了一维 CNTs 和二维 rGO 的有效复合. 制备得到的 3D-GC 具有三维多孔结构, 可以为金属钠提供较大的储存空间. 另外, 复合材料具有较高的导电性, 有效降低了金属钠的沉积过电位(5.6 mV). 因此复合钠金属负极具有良好的循环稳定性, 在电流密度 1 mA·cm⁻², 沉积容量 1 mAh·cm⁻² 时, 3D-GC 材料在 240 次充放电循环过程中始终保持了较高的库伦效率(CE), 平均 CE 为 99.6%. 3D-GC@Na 对称电池表现了超长的循环寿命, 在电流密度 1 mA·cm⁻², 沉积容量 1 mAh·cm⁻² 测试条件下循环 1450 次(2900 h)内保持约为 21 mV 的电压滞后, 组装的 3D-GC@Na 和 Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 全电池也表现出优异的性能. 在 2 C 条件时, 可以稳定循环 300 圈后容量为 70 mAh·g⁻¹, 同时在大倍率条件下依然保持良好电池性能, 表明其具有巨大的实际应用潜力.

2 结果与讨论

2.1 形貌和物性分析

首先通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料的形貌进行了表征. 由图 1a 离子液体辅助水热法制备的还原氧化石墨烯(rGO)可以看出常规水热法制备得到的复合材料 GC 呈现二维片层结构, 还原氧化石墨烯的片层紧密堆叠在一起, 碳纳米管无法有效进入到层间(图 1b). 而加入离子液体后, 由于离子液体阳离子[Bmim]⁺与带负电的 GO 间的静电相互作用防止了

rGO 的层间堆叠, 形成了褶皱卷曲的薄片层结构, 进而交叉形成三维多孔的蓬松结构. 由于有效防止了石墨烯的堆叠, 碳纳米管可以更均匀地分散在还原氧化石墨烯层间, 形成良好的三维多孔结构(图 1c). 图 1a 中单一组分的还原氧化石墨烯(rGO)的形貌表征也证明了离子液体与 GO 间静电作用对形貌的影响. 单一组分的 rGO 同样具有超薄的片层结构, 同时褶皱的片层交叉形成了三维多孔形貌. TEM 图进一步显示了 3D-GC 和 GC 结构的差异. 图 1d 显示出 GC 具有较厚的层状结构, 同时, CNTs 团聚现象明显. 而 3D-GC(图 1e)中的 rGO 层则更薄, CNTs 分散的更均匀. 接着, 材料的电导率采用了四探针方法进行表征. 如图 1f 所示, GC、rGO 和 3D-GC 的电子电导率分别为 192.3、267.7 和 330.1 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. 3D-GC 具有最优异的电导率, 证明薄层还原氧化石墨烯及碳纳米管的复合均有利于提高材料的电子导电性. 用 N_2 等温吸附脱附表征了材料的比表面积及孔结构. 如图 1(g)所示, 三种材料的吸附/解吸曲线为 IV 型等温线, 具有典型的滞后环. 3D-GC ($373.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 的 Brunauer Emmett Teller (BET) 比表面积要高于 GC ($153.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和 rGO ($106.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). 同时, 3D-GC 孔径分布更丰富, 具有微-

介-大孔结构, 且具有最大的孔体积 $0.719 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 丰富的孔结构不仅有利于 Na^+ 的吸附和传输, 还可以为金属钠提供更有效的储存空间. 我们进一步对其进行塔菲尔曲线测试来探究其界面导电性. 由图 1(i)可以看出, 通过拟合 Tafel 图中的高过电位区域得到了界面交换电流密度. 3D-GC 集流体的对称电池表现出交换电流密度最大为 $8.52 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而 GC 和 rGO 对称电池的交换电流密度分别为 $8.24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $6.52 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 虽然 3D-GC 具有较大的比表面积, 可能造成电解液与电极间的界面接触, 进而造成较大的界面阻抗. 但是, 由于 3D-GC 高的电子传输及快的 Na^+ 传导性能, 使得其界面电导仍表现出明显的优势.

2.2 沉积形貌分析

为了更直观地研究三种材料的储钠性能, 首先采用 SEM 来观察钠沉积后的形貌. 图 2(a~f)显示的是上述三种材料钠沉积后的形貌. 由图 2(a~c)可以看出在沉积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, rGO 集流体表面出现了较多的块状金属钠. 而 GC 集流体虽然比 rGO 有所改善, 但是仍然存在不均匀沉积的现象. 在 3D-GC 为集流体时, Na

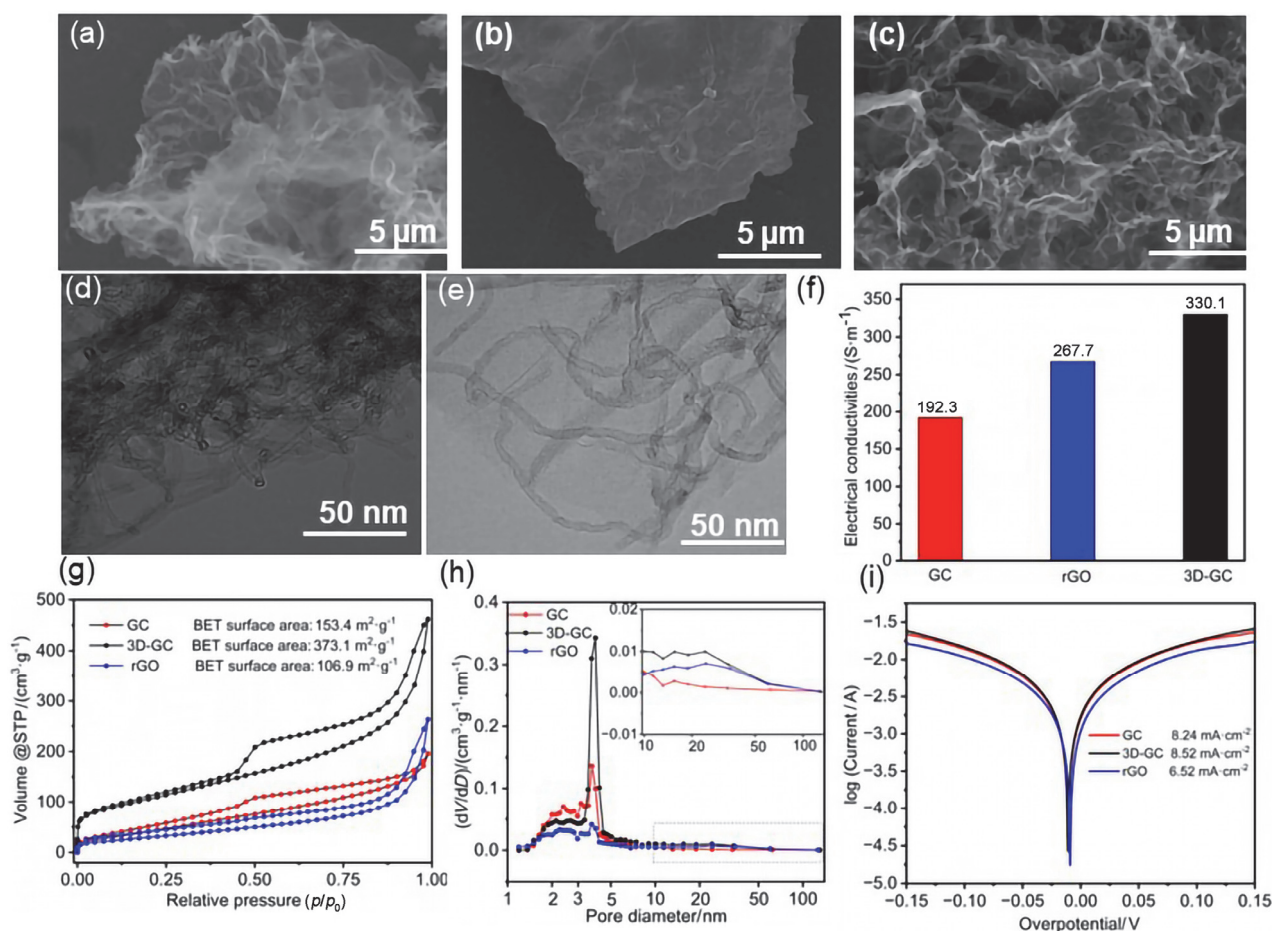


图 1 (a) rGO, (b) GC 和 (c) 3D-GC 的 SEM 图; (d) GC 和 (e) 3D-GC 的 TEM 图; 三种材料的 (f) 电子电导率, (g) N_2 等温吸附-脱附曲线, (h) 孔径分布和 (i) 塔菲尔曲线图 ($0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Figure 1 SEM images of (a) rGO, (b) GC and (c) 3D-GC; TEM images of (d) GC and (e) 3D-GC; (f) electronic conductivity, (g) N_2 adsorption-desorption isotherms, (h) pore size distribution and (i) Tafel plots of rGO, GC and 3D-GC ($0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

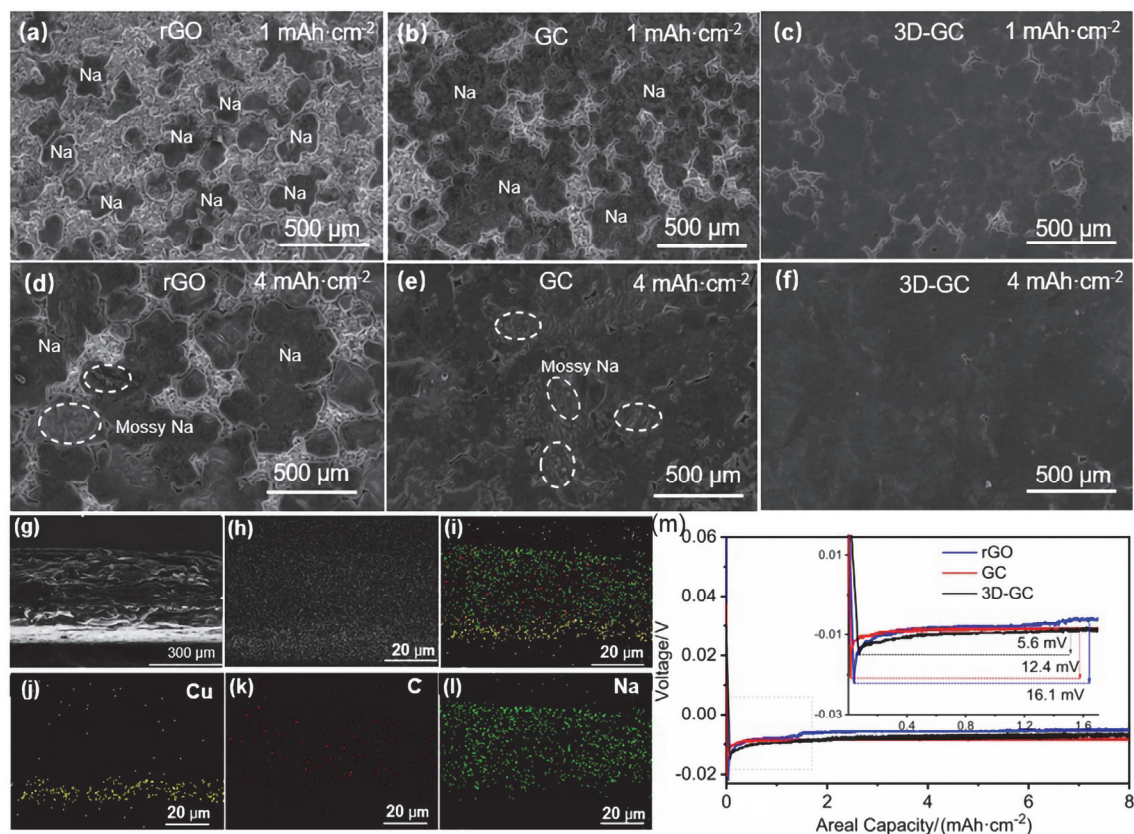


图2 (a)和(d) rGO, (b)和(e) GC, (c)和(f) 3D-GC 电极在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度和不同容量下进行镀钠的 SEM 图; (g) 3D-GC 在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度和 $2 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 容量下镀钠的截面 SEM 图; (h~l) 镀 Na 的 3D-GC 的 EDX 元素图, (m) rGO、GC 和 3D-GC 沉积曲线
Figure 2 SEM images of (a) and (d) rGO, (b) and (e) GC, (c) and (f) 3D-GC electrodes at $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with different capacities; (g) cross-section SEM image of the 3D-GC electrodes at $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with a capacity of $2 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$; (h~l) EDX elemental mapping images of Na-plated in 3D-GC; (m) nucleation overpotentials of Na plating with rGO, GC and 3D-GC as current collector

金属的沉积更均匀。当沉积容量增大到 $4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 3D-GC 优异的储钠性能表现的更突出。从图 2(d~f)中可以看出, 沉积容量增大后 3D-GC 为集流体时可以有效地诱导钠的均匀沉积, 而 rGO 为集流体时仍然存在很多块状金属钠沉积的现象, 而 GC 集流体上则出现很多的苔藓状金属钠, 也显示了其不能诱导钠的均匀沉积。从图 2(g~l)中 3D-GC 材料为载体的沉积 $2 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后的截面形貌和元素 mapping 图可以看出, Na 元素均匀地分布在 3D-GC 材料中间, 这表明 Na^+ 沉积不仅仅是覆盖在材料表面, 而且可以沉积到材料内部。图 2m 进一步分析了电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉积容量为 $8 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时钠金属的沉积过电位。3D-GC (5.6 mV) 的沉积过电位明显低于 rGO (16.1 mV) 和 GC (12.4 mV) 两种集流体, 以上优异的性能均得益于 3D-GC 材料具有的更丰富的储钠空间, 同时材料优良的电导率降低了钠的沉积过电位。

2.3 电化学性能分析

2.3.1 半电池

接着, 为了研究材料的循环稳定性, 探究了其库伦效率(CE)。如图 3a 显示当电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉

积钠容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 3D-GC 材料首圈库伦效率为 92.49%, 在 400 次充放电循环过程中始终保持了较高的库伦效率, 平均库伦效率为 98.9%。当电流密度增大为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉积容量不变时, 3D-GC 材料首圈库伦效率为 100%, 在 240 次充放电循环过程中也保持了较高的库伦效率, 平均 CE 为 99.6%(图 3c)。相反, rGO 和 GC 在半电池无法保持稳定的长循环。它们分别第 45 个和 63 个循环出现剧烈的波动。这主要是因为 rGO 和 GC 的钠成核电势较高, 无法实现钠均匀沉积。随着循环的进行, 在这两个基底上无序化的钠沉积逐渐加剧, 使沉积后的 Na 极易从基底上脱落下来形成死钠, 从而造成 CE 降低。通过充放电曲线来研究 3D-GC 材料的导电性, 图 3b 和 3d 显示, 当沉积电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉积钠容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在第 1、100、200 和 400 圈循环的电压滞后分别是 12.6、11.9、13.1 和 14.9 mV; 当沉积电流密度增大为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 沉积钠容量不变时, 在第 1、50、100 和 200 圈循环的电压滞后分别是 13、13、13 和 14 mV。这说明随着电池循环的不断进行, 以 3D-GC 为基底的半电池可以保持相对稳定的电压滞后。说明 3D-GC 材料的高导电和三维结构具有良好的储钠性能, 可以实现有序的剥钠/镀钠行为。

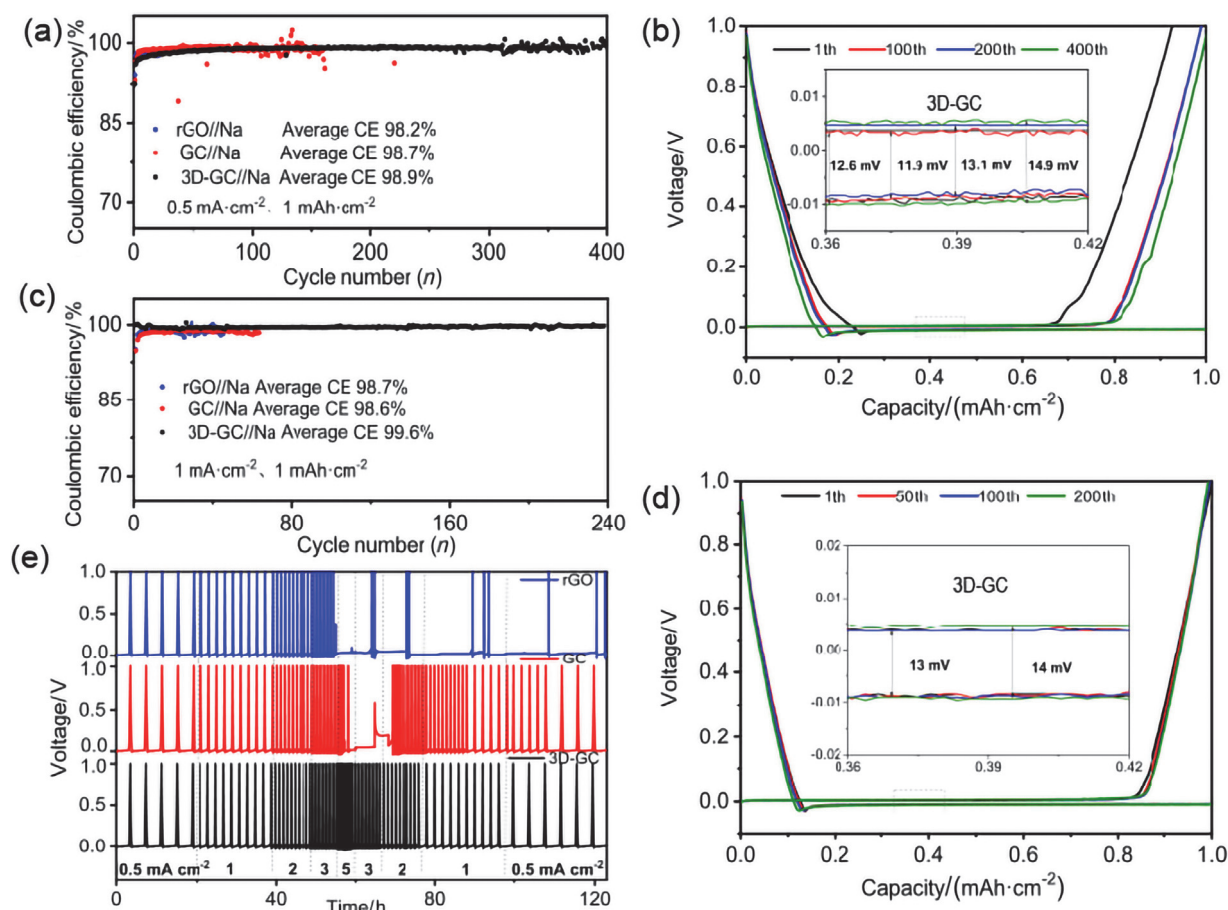


图3 GO, GC 和 3D-GC 在(a) $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的库伦效率图; (b) $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, 不同圈数的电压-容量曲线; (c) 在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的库伦效率图; (d) $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下, 不同循环圈数的电压-容量曲线; (e) 在不同电流密度下的倍率性能图

Figure 3 (a) Coulombic efficiency profiles of rGO, GC and 3D-GC at $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) voltage-capacity profiles after different cycles at $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) Coulombic efficiency profiles of rGO, GC and 3D-GC at $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) voltage-capacity profiles after different cycles at $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) rate capability of rGO, GC and 3D-GC at different current densities

电池的倍率性能是电极材料的另一个关键指标, 图 3e 显示, 当电流密度为 0.5 、 1 、 2 、 3 和 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的钠半电池的电势差分别为 11 、 13.4 、 21.4 、 30.7 和 49.9 mV , 当电流密度从 5 到 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 仍具有良好的可逆性. 相反, rGO 和 GC 却无法进行完整的倍率循环, 且电压滞后较大. 这说明, 3D-GC 材料即使在大的电流密度下, 依然能有效地进行金属钠沉积, 减少钠枝晶的产生, 降低钠成核电势, 诱导钠均匀沉积.

2.3.2 对称电池

将 rGO、GC 和 3D-GC 三种样品预沉积 $8 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的钠, 然后组装对称电池来验证材料在电池充放电循环的稳定性. 测试结果表明, 在镀钠/剥钠过程中 3D-GC 的对称电池表现出最为优异的循环稳定性. 图 4a 显示在电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 可以在 3200 h (800 个循环) 内保持稳定的电压滞后, 电压滞后保持在 13 mV 左右. 对比材料 rGO 和 GC 则表现出较差的循环性能. 其中 rGO 的对称电池在 645 h (161 个循环) 电池出现短路现象, 而 GC 的对称电池在 750 h (188 个循环) 后出现明显的极化. 当电流密度增大为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 可以在

2900 h (1450 个循环) 内保持稳定的电压滞后. 电压滞后保持在 21 mV 左右. 对比材料 rGO 和 GC 则表现出较差的循环性能. 其中 rGO 的对称电池在 262 h (131 个循环) 和 GC 的对称电池在 668 h (334 个循环) 后出现明显的极化(图 4b). 对称电池的测试结果与半电池保持一致. 为了进一步比较三种对称电池的电化学稳定性. 将三种对称电池测试不同电流密度下的倍率性能, 实验结果如图 4c 所示, 当电流密度从 0.5 增加到 $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 接着从 8 回到 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 3D-GC 材料的对称电池保持良好的倍率性能, 且电势差较低, 以 GC 和 3D-GC 的对称电池在相同的条件测试时, 取同一圈数, 比较两者的电势差. 如图 4d 和 4e 所示, 当沉积电流密度分别为 0.5 、 1 、 2 、 4 和 $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, GC 的对称电池的电压滞后分别为 5 、 13 、 26 、 53 和 108.5 mV , 而 3D-GC 的对称电池的电压滞后分别为 5 、 11 、 22 、 45 和 92 mV . 因此 3D-GC 具有更小的电压滞后, 且随着电流密度的增大, 电势差距越大. 因此对称电池的循环稳定性顺序始终是 3D-GC 最好, GC 次之, rGO 的最差. 测试结果与半电池得到的结论一致. 这说明, 3D-GC 材料成功诱导了

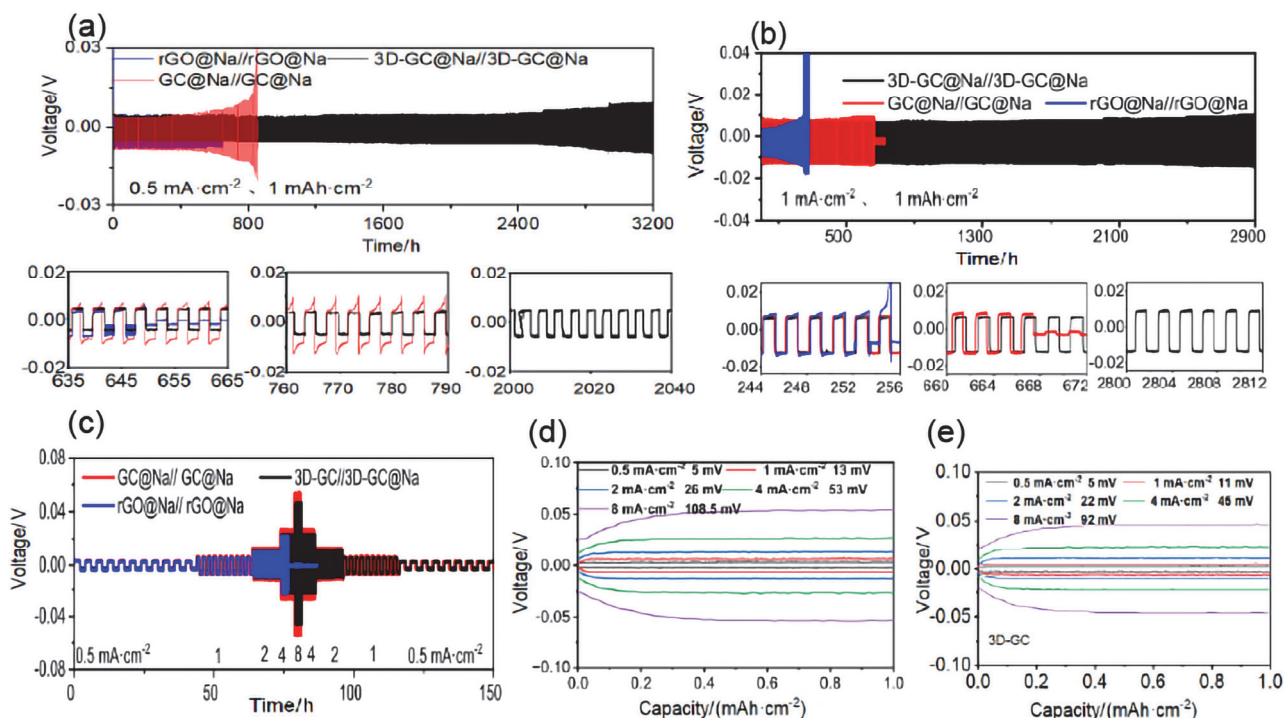


图4 以rGO、GC和3D-GC为基底的对称电池在不同电流密度、沉积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的循环性能图及局部放大图: (a) $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) 以rGO、GC和3D-GC为基底的对称电池在不同电流密度下沉积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的倍率性能图; 对称电池在不同电流密度下的电压与容量曲线: (d) GC, (e) 3D-GC

Figure 4 Cycling performance comparisons of rGO, GC and 3D-GC symmetrical cells with a limited capacity of $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ and local enlarged view: (a) $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b) $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) rate performance plot of sodium-symmetrical cells based on rGO, GC and 3D-GC with a deposition capacity of $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ at different current densities; voltage-capacity curves of symmetrical cells at different current densities: (d) GC, (e) 3D-GC

钠均匀沉积, 减少了钠枝晶的产生, 同时材料具有良好的亲钠性, 以确保电池得以稳定地进行长循环工作。

2.3.3 全电池

为了验证三种集流体材料的实用性, 将3D-GC@Na ($4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)、GC@Na ($4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)和rGO@Na ($4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)为负极, 氟磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$)为正极材料组装全电池进行电化学性能测试。图5a结果表明, 3D-GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 在0.5、1、3、5和10 C ($1 \text{ C}=128 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)容量分别为103.06、96.99、88.97、83.28和68.65 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 倍率依次升高后电池容量为68.29、81.85、86.91、96.09和100.15 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 几乎没有衰减, 说明3D-GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 具有良好的倍率性能及可逆性。而GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 在10 C条件下, 电池的比容量仅为38.75 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其全电池倍率性能远不如3D-GC材料, 图5b和5d分别为3D-GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 和GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 在不同倍率下的充放电曲线, 从图5b可以看出在不同的倍率下充放电电压平台始终保持一致, 且和图5c中CV保持一致。而GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的充放电曲线在10 C倍率下发生了变化, 因此造成电池比容量的急剧减少。从而也可以说明合成的三维结构的碳材料, 有助于钠均匀沉积, 从而提高全

电池的电化学性能。

将全电池进行循环测试, 以验证钠金属电池的循环稳定性。图5e结果表明3D-GC@Na/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 表现出更好的循环性能, 在2 C条件下, 初始比容量为89.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环300圈后容量保持率为77.7%。而对比材料循环稳定性较差。全电池突出的电化学性能证实了3D-GC材料作为实用钠金属负极电池的集流体候选者具有巨大的潜力。

3 结论

本文利用离子液体与 sp^2 碳间的静电相互作用, 设计制备了一种碳纳米管支撑的还原氧化石墨烯多孔集流体。离子液体的加入有效防止了rGO的层间堆叠和CNTs的团聚, 同时诱导了二者的均匀复合。制备得到的3D-GC不仅具有三维孔结构, 超薄的rGO片层及CNTs确保了该复合材料具有高导电性。在作为钠金属负极集流体时有效降低了钠的沉积过电位, 同时提供了丰富的储钠空间。3D-GC@Na负极具有良好的电化学性能, 在电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在240次充放电循环过程中始终保持了较高的库伦效率, 平均CE为99.6%。当组装成对称电池时, 电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 沉积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 可以在

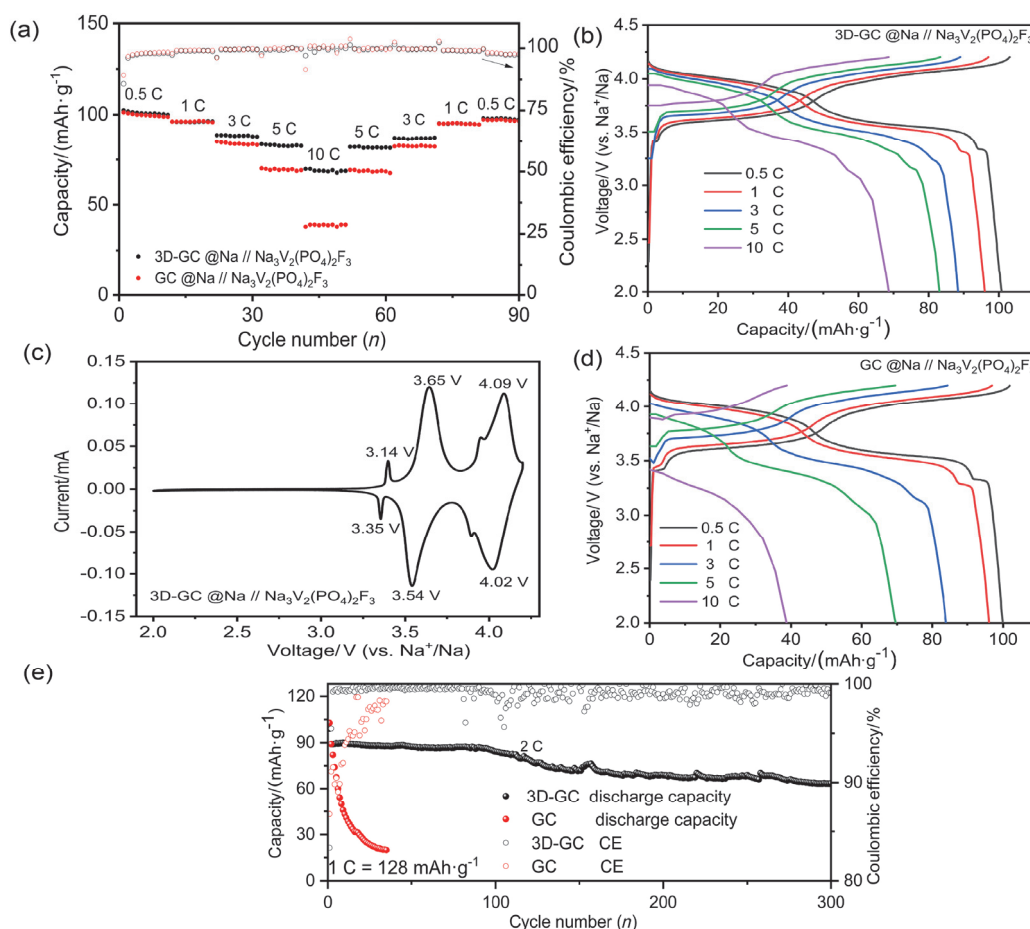


图 5 (a) GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃、rGO@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 和 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 倍率性能图; (b) 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 和 (d) GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 的充放电曲线图; (c) 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 的 CV 图; (e) GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 和 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 循环性能图

Figure 5 (a) Rate capabilities of GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃, rGO@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃; charge-discharge curves of (b) 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and (d) GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃; (c) CV curve of 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃; (e) the cycling performances of GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and 3D-GC@Na//Na₃V₂(PO₄)₂F₃

2900 h (1450 个循环)内保持约为 21 mV 的电压滞后。无论是在半电池还是对称电池的测试中, 3D-GC@Na 均可以保持优异的倍率性能。最后将 3D-GC@Na 和 Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 组装成全电池, 在 10 C 大倍率条件下, 容量依然保持在 68.5 mAh·g⁻¹。在 2 C 条件时, 可以稳定循环 300 圈后容量为 70 mAh·g⁻¹, 展示了良好的实用性。

4 实验部分

4.1 实验过程

氧化石墨烯和碳纳米管从苏州碳丰科技处购得, 离子液体[Bmim][HSO₄]从中国科学院兰州化学物理研究所购得。实验过程如下: (1)向氧化石墨烯(GO)水溶液中加入适量的离子液体[Bmim][HSO₄], 并超声使其分散均匀, 以形成剥离的氧化石墨烯悬浮液。(2)称取适量的碳纳米管(CNTs)和离子液体[Bmim][HSO₄]在研钵中进行研磨后与石墨烯悬浮液搅拌混合继续进行超声混合

均匀。(3)将混合液转入聚四氟乙烯反应釜中, 180 °C 保持 20 h。自然冷却后, 通过双循环水式真空泵, 使用去离子水多次洗涤并收集所得材料。(4)将产物进行冷冻后转入冷冻干燥机中进行 48 h 的冷冻干燥。(5)最后将干燥的产物在管式炉氩气氛下以 5 °C·min⁻¹ 的加热速率从室温升到 600 °C, 并在 600 °C 下保持 2 h。同时, 作为对比, 在相同的条件下, 不添加 CNTs 制备了 rGO 材料, 在不添加离子液体的情况下制备了 GC 材料。

4.2 物性表征方法

三种材料 rGO、GC 和 3D-GC 以及沉积不同量的金属钠的表面形貌、截面形貌和元素组成及分布使用 FEI Nova NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜(SEM)表征的; 采用 FEI 公司 Tecnai G2 F30 场发射透射电子显微镜(TEM)分析所制备样品的晶格信息、内部结构; 材料的电子电导率是通过四探针电阻率测试系统(RTS-9)测得的; 样品的比表面积和孔隙信息是通过 Quantachrome Instruments Autosorb-iQ-C 型全自动物理吸附仪测得的。

塔菲尔曲线测试是通过电化学工作站 CHI660e 测得的。

4.3 电化学测试

电化学沉积过程, 所制备的 rGO、GC 和 3D-GC 通过涂片的方式涂覆在 Cu 箔上, 干燥后分割成直径 10 mm 的圆片, 其中每个圆片材料负载量在 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该圆片作为电池的正极材料, 金属钠作为负极材料, 玻璃纤维和 Celgard 为隔膜, 适量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六氟磷酸钠(NaPF_6)溶解在二乙二醇二甲醚作为电解液, 组装顺序依次为负极壳、金属钠片、适量电解液润湿的隔膜、制备的电极片、垫片和正极壳组装 CR 2032 型纽扣电池, 电池组装均在手套箱(O_2 和 H_2O 的含量均小于 $0.1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$)中组装。将电池在 Land 进行放电处理在电压范围上限为 1 V 以及面积电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下恒流放电 $2 \sim 16 \text{ h}$ (沉积钠金属 $1 \sim 8 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)。电池工作完成后, 在手套箱内对电池进行拆解, 取出正极电极圆片, 此时得到负载 Na 的复合负极。

半电池测试, 按上述方式进行半电池组装后, 将半电池在 Land 电池测试系统在电压范围上限为 1 V 以及面积电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 面积电沉积容量 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下进行恒流充放电测试。

对称电池测试, 首先需要在电极片上预沉积 $8 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的钠, 然后正负极材料均为该复合电极材料, 组装成完全对称电池, 进行电化学测试。

全电池测试, 正极材料为氟磷酸钠材料^[35], 负载量 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。负极材料是负载量 $4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的复合负极材料, NC-004 (NaClO_4 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶解在碳酸乙烯酯/碳酸丙烯酯(EC/PC, 体积比为 1:1)和质量分数 5%氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加剂的溶液中)作为电解液, 其余与上述组装电池步骤相同, 全电池的工作电压范围在 $2 \sim 4.2 \text{ V}$, 不同电流密度进行充放电测试。

References

- [1] Wahid, M.; Puthusseri, D.; Gawli, Y.; Sharma, N.; Ogale, S. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 506.
- [2] Kang, S. S.; Fan, S. C.; Liu, Y.; Wei, Y. C.; Li, Y.; Fang, J. G.; Meng, C. Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 647 (in Chinese). (康树森, 范少聪, 刘岩, 魏彦存, 李营, 房金刚, 孟垂舟, 化学学报, **2019**, *77*, 647.)
- [3] Liang, S. S.; Kang, S. S.; Yang, D.; Hu, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1264 (in Chinese). (梁世硕, 康树森, 杨东, 胡建华, 化学学报, **2022**, *80*, 1264.)
- [4] Chen, Q. L.; Liu, B.; Zhang, L.; Xie, Q. S.; Zhang, Y. G.; Lin, J.; Qu, B. H.; Wang, L. S.; Sa, B. S.; Peng, D. L. *Chem. Eng. J.* **2021**, *404*, 126469.
- [5] Liu, Y.; Li, Q. Z.; Lei, Y. Y.; Zhou, D. L.; Wu, W. W.; Wu, X. H. *J. Alloy. Compd.* **2022**, *926*, 166850.
- [6] Shi, H.; Zhang, Y. M.; Liu, Y.; Yuan, C. Z. *Chem. Rec.* **2022**, *22*, 202200112.
- [7] Liu, T. F.; Yang, X. K.; Nai, J. W.; Wang, Y.; Liu, Y. J.; Liu, C. T.; Tao, X. Y. *Chem. Eng. J.* **2021**, *409*, 127943.
- [8] Wang, Y.; Wang, Y.; Wang, Y.-X.; Feng, X.; Chen, W.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. *Chem* **2019**, *5*, 2547.
- [9] Xu, X. Y.; Li, Y. Y.; Cheng, J.; Hou, G. M.; Nie, X. K.; Ai, Q.; Dai, L. N.; Feng, J. K.; Ci, L. *J. Energy Chem.* **2020**, *41*, 73.
- [10] Xie, D.; Li, H. H.; Diao, W. Y.; Jiang, R.; Tao, F. Y.; Sun, H. Z.; Wu, X. L.; Zhang, J. P. *Energy Stor. Mater.* **2021**, *36*, 504.
- [11] Wu, W.; Hou, S.; Zhang, C.; Zhang, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 27300.
- [12] Eshetu, G. G.; Elia, G. A.; Armand, M.; Forsyth, M.; Komaba, S.; Rojo, T.; Passerini, S. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000093.
- [13] Yan, J.; Zhi, G.; Kong, D. Z.; Wang, H.; Xu, T. T.; Zang, J. T.; Shen, W. X.; Xu, J. M.; Shi, Y. M.; Dai, S. G.; Li, X. J.; Wang, Y. J. *Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 19843.
- [14] Zhao, C.; Lu, Y.; Yue, J.; Pan, D.; Qi, Y.; Hu, Y.-S.; Chen, L. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1584.
- [15] Ma, C. Y.; Xu, T. T.; Wang, Y. *Energy Stor. Mater.* **2020**, *25*, 811.
- [16] Miao, R. Q.; Wang, C. Z.; Li, D. L.; Sun, C.; Li, J. B.; Jin, H. B. *Small* **2022**, *18*, 2204487.
- [17] Fang, W.; Jiang, H.; Zheng, Y.; Zheng, H.; Liang, X.; Sun, Y.; Chen, C. H.; Xiang, H. F. *J. Power Sources* **2020**, *455*, 227956.
- [18] Seh, Z. W.; Sun, J.; Sun, Y. M.; Cui, Y. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 449.
- [19] Zhao, L. F.; Hu, Z.; Huang, Z. Y.; Tao, Y.; Lai, W. H.; Zhao, A. L.; Liu, Q. N.; Peng, J.; Lei, Y. J.; Wang, Y. X.; Cao, Y. L.; Wu, C.; Chou, S. L.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2200990.
- [20] Zhu, M.; Wang, G. Y.; Liu, X.; Guo, B. K.; Xu, G.; Huang, Z. Y.; Wu, M.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Wu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6596.
- [21] Zhang, Q.; Lu, Y.; Zhou, M.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 864.
- [22] Xiong, W. S.; Jiang, Y.; Xia, Y.; Qi, Y. Y.; Sun, W. W.; He, D.; Liu, Y. M.; Zhao, X. Z. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9406.
- [23] Xu, Y. L.; Menon, A. S.; Harks, P. P. R. M. L.; Hermes, D. C.; Haverkate, L. A.; Unnikrishnan, S.; Mulder, F. M. *Energy Stor. Mater.* **2018**, *12*, 69.
- [24] Chu, C. X.; Wang, N. N.; Li, L. L.; Lin, L. D.; Tian, F.; Li, Y. L.; Yang, J.; Dou, S. X.; Qian, Y. T. *Energy Stor. Mater.* **2019**, *23*, 137.
- [25] Park, B.; Oh, S. M.; Jin, X.; Adpakpang, K.; Lee, N. S.; Hwang, S. J. *Chem* **2017**, *23*, 6544.
- [26] Liu, H. J.; Osenberg, M.; Ni, L.; Hilger, A.; Chen, L. B.; Zhou, D.; Dong, K.; Arlt, T.; Yao, X. Y.; Wang, X. G.; Manke, I.; Sun, F. *J. Energy Chem.* **2021**, *61*, 61.
- [27] Zhao, Y.; Yang, X. F.; Kuo, L. Y.; Kaghazchi, P.; Sun, Q.; Liang, J. N.; Wang, B. Q.; Lushington, A.; Li, R. Y.; Zhang, H. M.; Sun, X. L. *Small* **2018**, *14*, 1703717.
- [28] Zheng, Z.; Zeng, X. X.; Ye, H.; Cao, F. F.; Wang, Z. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 30417.
- [29] Sui, D.; Huang, Y.; Huang, L.; Zhang, Y.; Chen, Y. S. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 382.
- [30] Olsson, E.; Chai, G.; Dove, M.; Cai, Q. *Nanoscale* **2019**, *11*, 5274.
- [31] Wang, A. X.; Hu, X. F.; Tang, H. Q.; Zhang, C. Y.; Liu, S.; Yang, Y. W.; Yang, Q. H.; Luo, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11921.
- [32] Zhao, Y.; Liu, H.; Kou, Y.; Li, M.; Zhu, Z.; Zhuang, Q. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2457.
- [33] Yan, Y.; Li, P. Q.; Gu, Z. Y.; Liu, W.; Cao, J. M.; Wu, X. L. *Chem. Eng. J.* **2022**, *432*, 134195.
- [34] Zhang, Y.; Sun, J.; Liu, W.; Niu, Z. Y.; Yan, Y.; Qiao, L. Z.; Wu, N. *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200752.
- [35] Li, P. Q. *M.S. Thesis*, Dalian University of Technology, Dalian, **2022** (in Chinese). (李培权, 硕士论文, 大连理工大学, 大连, **2022**.)

(Cheng, B.)