

学校编码: 10384
学号: 33520141152424

分类号____密级____
UDC_____

廈門大學

碩士學位論文

碳纤维负极钠离子存储与输运性能原位电 镜研究

In-situ Electron Microscopy Study of Sodium Ion Storage and
Transport in Carbon Nanofiber Anodes

李旭科

指导教师姓名: 王鸣生教授

专业名称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2017年 月

论文答辩时间: 2017年 月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2017年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(王鸣生)课题(组)的研究成果,获得(王鸣生)课题(组)经费或实验室的资助,在(王鸣生)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 李旭科

2017年5月25日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：李旭科

2017年5月25日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

原位电镜技术(In-situ Electron Microscopy)近年来发展迅速,在微纳米尺度的材料研究中发挥巨大作用,特别是能把材料的物性和微观结构直观地一一对应起来,这为深入理解能源存储与转换器件的微观过程提供了强有力的手段。钠离子电池是一种应用潜力巨大的二次电池,相比锂离子电池有原料丰富、生产成本低的优点。但是因为钠离子较大的离子直径和较低的荷质比,还需进一步寻找合适的电极材料并探究其工作机理。碳纳米纤维是硬碳材料,石墨化程度低,导电性和机械性能较好,能够快速嵌入和脱嵌钠离子,是一种优秀的钠离子电池负极材料。静电纺丝法制备纳米纤维因工艺简单、成本低廉、适合大规模生产而受到广泛关注。因此,本文利用原位电镜技术,在扫描电镜和透射电镜中对静电纺丝法制备的碳纳米纤维进行了原位充放钠的实验观察,尤其对碳纳米纤维负极的钠离子存储和输运现象和机理进行了较为深入的研究。另外,利用电镜真空中残留的氧气,研究了与钠-氧电池充放电反应相关的现象。主要研究结果如下:

利用通电加热在同一根碳纤维上实现晶化程度的连续变化,充钠结果表明无定型碳区域的储钠能力明显高于石墨化区域,碳纤维中的介孔结构也为其提供了更多的储钠空间。经过首次循环后钠离子能够快速反复地在碳纳米纤维中嵌入和脱出。过充后的碳纤维会有钠颗粒在其表面析出形成枝晶,该钠枝晶倾向于在碳纤维表面介孔处形成,且能够通过加反向电压的方式消除。钠离子还会在碳纳米纤维和氧化钠电解质或金属集电极接触处析出并聚集成钠球,该钠球以准液态的方式膨胀和收缩。钠球表面极易与电镜真空中残留的氧气反应形成氧化钠外壳,成为存储金属钠的容器,容器中的钠随着钠离子的运输增加或减少。金属钠充满容器后会撑破氧化钠外壳继续膨胀,而当钠耗尽后,氧化钠外壳也会分解消失。此外,氧化钠对电子束敏感,在电子束辐照下会分解成氧气和钠(离子),这意味着电子束的存在可以加速钠-氧电池的充电过程。

包有氧化钠外壳的金属钠在碳纤维表面可逆生长和消失,这一现象可以有效地用来填充碳纤维之间大量的空隙,从而大幅提高碳纤维负极的储钠能力。我们相信,这个重要的发现将为设计高效的钠离子电池和钠-氧电池提供极具启发意义的新路径。

关键词: 原位电镜技术; 碳纳米纤维; 钠离子电池; 钠-氧电池; 晶枝生长

Abstract

As a rapidly developing technique, in-situ electron microscopy plays an important role in the study of micro and nano scale materials due to its unique capability of direct linking, the properties and the microstructures of materials, thus providing a powerful tool for deeper understanding of the mechanism of energy storage and conversion devices. Sodium ion batteries have attracted great interest of scientists for their low cost and the abundance of sodium resource on the earth. However, because of the disadvantages of the large radius and low charge-to-mass ratio of sodium ions, the efficient anode materials for sodium-ion batteries are highly desired and their mechanism need to be further explored. Carbon nanofibers, as a type of non-graphitic carbon, also known as hard carbon, are widely considered as an excellent candidate of anode materials for sodium-ion batteries owing to their superior electrical conductivity and mechanical properties which allows fast sodium ions insertion and extraction. Electrospinning has received considerable attention as a simple, low-cost and scalable technique for nanofiber fabrication. In this thesis, we observe the process of sodiation and desodiation in electrospun carbon nanofibers by using in-situ SEM and in-situ TEM respectively, in order to reveal the mechanism of sodium Ion storage and transport in carbon nanofiber anodes. Moreover, by making use of the residual oxygen in EM chamber, we study the phenomenon related to charging/discharging process of Na-O₂ batteries. The main results of this thesis are summarized as below:

A Joule heating-induced annealing process can lead to the gradual change of graphitization of carbon along the fiber axis. Sodiation experiments exhibits a much higher sodium storage capacity in amorphous regions than graphitic ones of the fiber, and mesopores inside the nanofiber can provide more space to accommodate sodium ions. Sodium ions can be inserted into and extracted from carbon nanofibers quickly after the first cycle. We discover that sodium ions are segregated from saturated carbon nanofibers to form sodium dendrites, which tend to nucleate at the mesopores along the fiber surface and can be removed by applying an inverse voltage. Besides, sodium spheres are frequently found to form at the interfaces between carbon

nanofibers and sodium oxide electrolyte and metal current collector, which expand and shrink in a quasi-liquid manner. A sodium oxide shell is prone to form on the sodium sphere due to its reaction with residual oxygen in microscope chamber, thus serving as a sodium reservoir. The amount of the sodium inside the reservoir can be increased or decreased as a result of the ion transport. With the continuous sodium supply, the sphere can keep growing and break out of the sodium oxide reservoir. Whereas after the complete loss of the sodium, the sodium oxide shell decomposes and eventually disappears. In addition, sodium oxide is extremely sensitive to electron irradiation which leads to decomposition of sodium oxide into O_2 and sodium (ions). This suggests that electron irradiation can somewhat promote the charging process of Na- O_2 batteries. Sodium spheres encapsulated with sodium oxide shells can form and disappear along the carbon nanofiber in a reversible manner, which can indeed be utilize to fill the ubiquitous spaces in the fiber network, so as to dramatically improve the sodium capacity of carbon fiber anodes. We believe these findings will pave an inspiring new way to design the efficient sodium-ion and Na- O_2 batteries.

Key words: in-situ EM; carbon nanofibers; sodium ion batteries; Na- O_2 batteries; dendrites growth

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录	
一	绪 论1
1.1	钠离子电池发展现状.....2
1.2	原位电镜技术及其在锂、钠电上的应用.....5
1.3	论文研究思路和研究内容.....10
二	In-situ SEM & TEM 系统介绍及材料准备12
2.1	In-situ SEM & TEM 系统介绍.....12
2.2	钨针尖制备.....14
2.3	碳纳米纤维准备.....17
三	碳纳米纤维负极原位电镜钠电研究19
3.1	引 言.....19
3.2	扫描电镜中原位搭建钠电池.....19
3.3	固态电解质.....23
3.3.1	碳纳米纤维表面的钠晶枝.....23
3.3.2	碳纳米纤维和氧化钠接触界面钠球的可逆生长.....30
3.3.3	金属钠电极的形貌变化.....34
3.4	离子液体电解质.....35
3.4.1	离子液体固化及扩散现象.....35
3.4.2	碳纳米纤维上的钠晶枝.....36
3.5	总 结.....38
四	电镜中的钠-氧电池及一些其他现象40
4.1	引 言.....40
4.2	碳纳米纤维上的氧化钠颗粒.....41
4.3	硬碳与石墨储钠性能的对比.....45
4.4	电镜中的原位电化学腐蚀.....46
4.5	总 结.....47
五	总结和展望49
	参考文献.....51
	攻读学位期间取得的学术成果.....55
	致 谢.....56
	附录 A 误差函数表.....57

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents	
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Development of Sodium Ion Batteries	2
1.2 In-situ EM and Applications of Li/Na Ion Batteries	5
1.3 Overview of Thesis	10
Chapter 2 In-situ EM Introduction and CNFs Preparation	12
2.1 Introduction to In-situ SEM & TEM	12
2.2 Preparation of W Tips	14
2.3 Preparation of Carbon Nanofiber Anodes	17
Chapter 3 In-situ Study of Carbon Nanofiber Anodes	19
3.1 Introduction	19
3.2 In-situ Constructing Na Batteries	19
3.3 Solid Electrolyte	23
3.3.1 Na Dendrites on CNFs Surface	23
3.3.2 Na Spheres Reversible Growth at the Interface of CNFs and Na ₂ O	30
3.3.3 Decomposition of Na Electrode	34
3.4 Ionic Liquid Electrolyte	35
3.4.1 Sodification and Diffusion of ILs	35
3.4.2 Na Dendrites on CNFs Surface	36
3.5 Conclusions	38
Chapter 4 In-situ Na-O₂ Batteries and Some Phenomona	40
4.1 Introduction	40
4.2 Na ₂ O Particles on CNFs Surface	41
4.3 Na Capacity of Hard Carbon and Graphite	45
4.4 Electrochemical Corrosion in Electron Microscope	46
4.5 Conclusions	47
Chapter 5 Summary and Outlook	49
References	51
Publications	55
Acknowledgements	56
Appendix A	57

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

信息、能源和材料，被称为 21 世纪的三大支柱产业。当下环境污染日益严重，清洁能源称为社会各界关注热点。电能作为一种高效、易得的清洁能源，已广泛应用到生活生产当中。电池作为存储电能的容器，受到广泛的关注和研究。其中锂离子电池以其高能量密度、功率密度和较长的使用寿命，广泛应用于各类便携式设备、电动汽车及可再生能源存储等领域。但随着相关能源需求的快速增长，锂矿因存量不足、分布不均等原因，锂离子电池的成本居高不下，并有进一步攀升的趋势。除了进一步提高锂元素的使用效率，研发新一代的二次电池不失为一种更好的选择。钠和锂为同一主族元素，物理化学性质相近，且钠元素在地球上含量丰富，成本低廉，钠离子电池便成为研究热点^[1]。钠离子电池研究的重点在其负极材料，钠离子半径较锂离子要大^[2]，传统的锂离子电池石墨负极储钠性能非常有限，不能直接应用到钠离子电池上^[3]。而钠离子在其他负极材料中嵌入脱嵌时容易引起负极结构的破坏，从而导致电池容量衰减。要想使钠离子电池商业化，需要找到合适的负极材料。

宏观的研究方法已经难以探明钠离子电池工作机理，需要工具能对材料的结构进行微观表征。1931 年德国科学家 Knoll 和 Ruska 研制了第一台透射电镜，1938 年 Von Adrenne 研制了第一台扫描电镜，无论是透射电镜还是扫描电镜，分辨率都大大超过了光学显微镜分辨率极限，使得我们能够从原子尺度对物质进行研究。然而，一般的透射电镜和扫描电镜只能静态地表征材料，钠离子电池的研究更关心材料在化学反应过程中发生的结构变化。在电镜中增加纳米探针，通过操作纳米探针可以对样品进行操作，施加特定的温度、电压和力，也可以在纳米探针上装载光纤、力学传感器等以获得材料的光学性质、力学性质等。加上电子显微镜观测的材料的结构变化，使得材料的物性和结构得以对应。以原位电镜技术来研究钠离子电池，能直观地观测到电池内部材料在充放电过程中的变化，阐明钠离子电池的工作机理。

1.1 钠离子电池发展现状

钠离子电池主要由 4 部分组成，分别是正极、负极、电解质和隔膜。正极和负极主要由能存储钠离子的材料构成。正负极存储钠离子的方式有多种：钠离子可以嵌入到碳材料的间隙中，钠离子可以和金属氧化物发生氧化还原反应，钠离子还可以和金属发生合金反应等。正负极分别与电解质接触，钠离子通过电解质在正负极之间移动，因此电解质需要有较高的钠离子迁移率。一般来说，电解质是富含钠离子的水溶液，此外还有离子液体电解质和固态电解质。隔膜主要作用是防止正负极短路，电子不能通过隔膜，但钠离子可以通过。隔膜通常是孔隙率大的纤维材料或者陶瓷材料。为保持电池结构的稳定，提高电池性能，还需要考虑多方面的问题，如电极材料、隔膜都不能和电解质发生反应，电解质的电化学窗口要把正负极的氧化还原电势包含在内等，电池中还要添加许多添加剂，添加剂的成分和含量都是通过大量的实验一步一步摸索出来。

评判电池的好坏需要综合考虑多个参数，其中主要有：库伦效率，电池放电电量和充电电量的比值；比容量，电池单位质量或者单位体积存储的能量；倍率性能，在较大电流密度下充电放电的能力；工作电压，电池放电时正负极之间的电压差；循环寿命，电池能够正常充放电循环的次数。若是考虑到实际应用，则还需考虑成本是否过高，是否会对环境有害，是否存在安全问题等因素。

目前观点认为钠离子电池工作原理和锂离子电池工作原理基本一致。如图 1-1 所示，钠离子电池充电时，电池内部，钠离子在电场作用下从正极往负极漂移；电池外面，电子在外电源驱动下从正极向负极移动，电能转化为化学能储存在电池中。放电时，电池内部，钠离子沿着浓度差从负极向正极扩散；电池外面，电子从负极往正极移动，并给用电设备提供能量，化学能转化为电能。

钠离子电池有巨大的发展前景，也存在技术难点，因而受到了众多科研工作者的关注和研究。关于钠基电池的研究最早可追溯到上世纪 60 年代，福特公司以熔融钠和硫作为电极，以 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 作为电解质，在 300°C 时 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 电解质的离子传导率接近硫酸水溶液^[4]。钠离子电池负极材料的研究主要集中在碳材料、金属氧化物和合金材料。碳基负极材料比容量较小，但是结构稳定，钠离子嵌入时体积膨胀不大，循环寿命较长。金属氧化物比容量大，但导电性一般较差，在钠离子嵌入时体积膨胀大，结构不稳定，易粉化。合金材料中异质材料的协同

作用不但使其比容量比单独的某一种材料的比容量大,而且还能缓冲合金材料的体积膨胀,保持材料的完整结构。

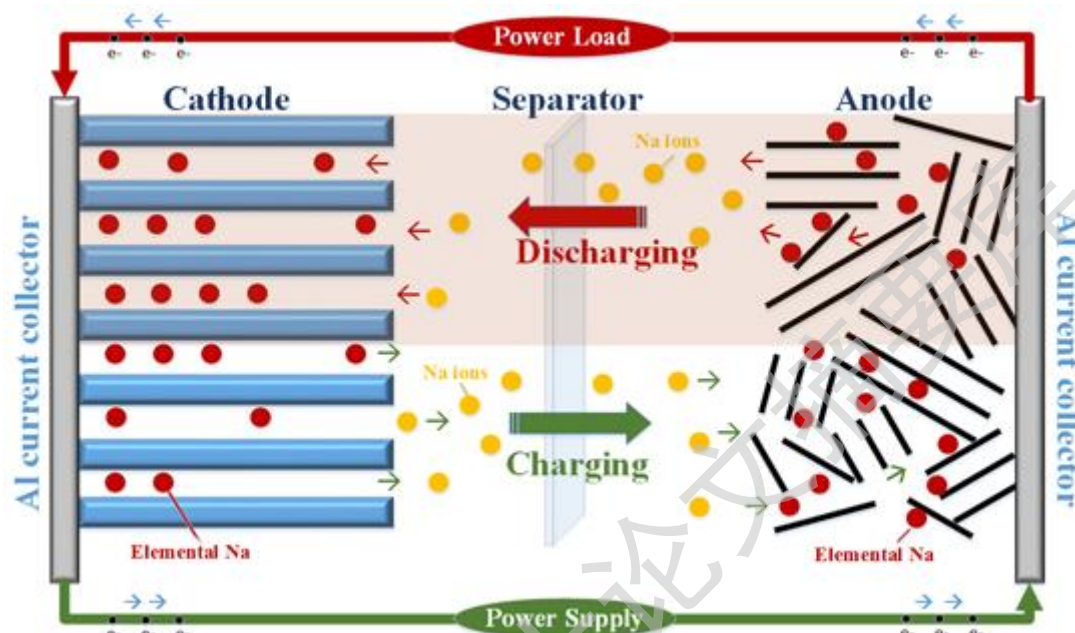


图 1-1 钠离子电池工作原理示意图

Sirama Hariharan 等研究了 α - MoO_3 作为钠离子电池负极的性能。在 0.2C 的电流密度下, α - MoO_3 的可逆比容量有 213mAh/g, 在 1C 的电流密度下, 可逆比容量仍然有 100mAh/g。此外, 他们还 α - MoO_3 负极和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极组装全电池, 工作电压 1.4V, 电池比容量为 164mAh/g(按照 α - MoO_3 负极计算)^[5]。

Zhian Zhang 等人合成了花朵状的 SnSe_x 合金, 如图 1-2 所示, SnSe_x 是 SnSe_2 和 SnSe 的混合物。与块状的锡硒合金相比, 片状的 SnSe_x 和电解质的接触面积更大, 钠离子嵌入的路程更短, 钠离子嵌入产生的应力更容易释放。因此花朵状的 SnSe_x 有更好的循环性能, 电流密度 200mA/g 的 50 个充放电循环后比容量还有 272.4mAh/g(块状锡硒合金比容量 < 200mAh/g)^[6]。

Juan Jin 等人用静电纺丝制备碳纳米纤维, 结构稳定的网状的碳纳米纤维不需要添加粘合剂和集流体。碳纳米纤维、金属钠和 1.0 M NaClO_4 的 EC/DMC 电解质组装成电池, 在 20mA/g 的电流密度下可逆比容量达到 292.6mAh/g^[7]。Taiqiang Chen 等人也利用静电纺丝制备碳纳米纤维, 在 50mA/g 的电流密度下可逆比容量达 233mAh/g, 充放电循环 200 次时比容量仅衰减 2.3%^[8]。

Zhian Zhang 等人制备了结构复杂的掺氮多孔碳包覆的核鞘结构碳纤维。核鞘结构的碳纳米纤维内核和掺氮多孔碳的外层协同作用,使得该碳基负极有优良的电化学性能:大比容量(电流密度 100mA/g 下 100 圈循环后容量 240mAh/g)、倍率性能好(电流密度 1A/g 时比容量 146.5mAh/g)、循环稳定性好(电流密度 500mA/g 500 圈后保持 148.8mAh/g)^[9]。

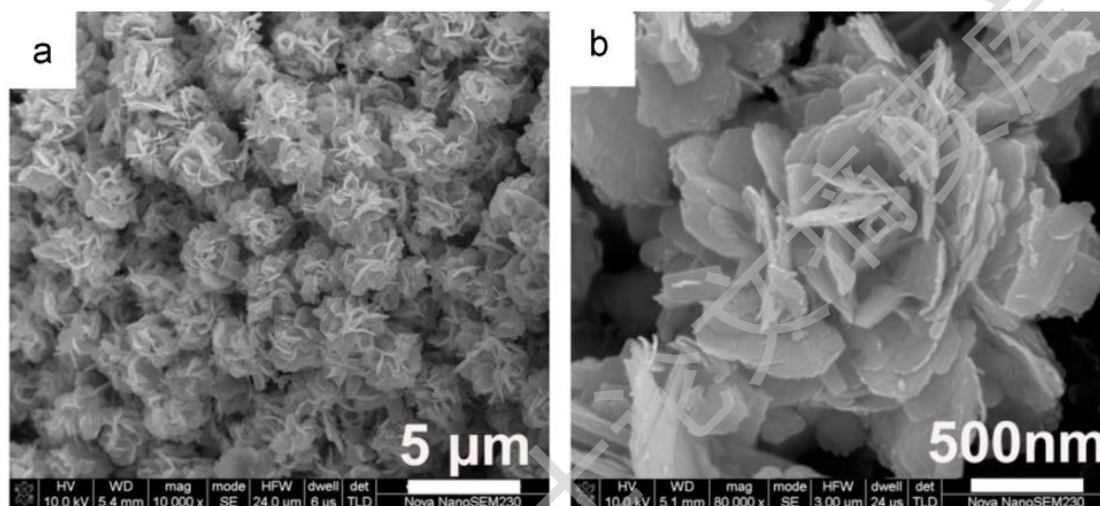


图 1-2 (a-b) SnSe_x 扫描电镜图片^[6]

成分单一的钠离子电池负极通常在某一方面存在不足,把不同类型的材料有机组合起来组成负极,能够取长补短。Jeong-Hee Choi 等人利用机械研磨和热处理的方法混合锌、锑和碳,制备 ZnSb/C 钠离子电池负极,在不添加 FEC 添加剂的情况下, 50mA/g 电流密度 ZnSb/C 负极的比容量稳定在 301mAh/g ,首次循环的库伦效率就可达 78% ^[10]。Yujie Zhu 等人用静电纺丝制备的 Sb/C 纤维, 100mA/g 电流密度下深度充放电 300 圈比容量依然有 350mAh/g ^[11]。

Wangwang Xu 等人在碳纤维网上生长 SnS_2 纳米片,再用石墨烯包覆制备钠离子电池负极材料。 1.2A/g 电流密度下循环 200 圈比容量保持 378mAh/g , 3A/g 时比容量仍然达到 348mAh/g 。良好的电化学性能可以归功于石墨烯包覆和碳纤维骨架为该负极提供良好的电子通道,片状 SnS_2 能够有效释放应力。此外,这种复合负极材料还是柔性材料,因此也更有应用前景^[12]。

科研工作者对不同材料用作钠离子电池负极进行了大量的尝试,取得了不错的成果,比容量、倍率性能和循环寿命等指标都得到了很大的提升。但是,无论如何,钠离子远小于锂离子的荷质比和较大的离子半径决定了钠离子电池在比容

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库