

[Communication]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201408052

www.whxb.pku.edu.cn

对苯二甲酸镁作为钠离子电池的有机负极材料

黄宗令 王丽平* 牟成旭 李晶泽*

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 报道了对苯二甲酸镁作为钠离子电池负极材料的研究. 以对苯二甲酸和氢氧化镁为原料, 采用酸碱中和反应制备了含结晶水的对苯二甲酸镁 ($\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 该材料对钠离子电池表现出了较好的电化学活性、优异的倍率性能以及良好的循环稳定性. 在 0.5C ($1\text{C}=300\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 倍率下循环 50 周以后, 可逆容量由 $114\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $95\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 83%; 在 2C 的倍率下有高达 $90\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量. 另外, 在氮气气氛中, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 进行后续热处理得到了不含结晶水的对苯二甲酸镁 ($\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), 探讨了结晶水对其电化学性能的影响. 结果表明, $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的比容量、倍率性能以及循环稳定性都明显优于不含结晶水的对苯二甲酸镁.

关键词: 对苯二甲酸镁; 有机电极材料; 钠离子电池; 结晶水; 中和反应

中图分类号: O646

Magnesium Terephthalate as an Organic Anode Material for Sodium Ion Batteries

HUANG Zong-Ling WANG Li-Ping* MOU Cheng-Xu LI Jing-Ze*

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China)

Abstract: In this study, the electrochemical properties of magnesium terephthalate with hydration water ($\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as an anode material for sodium ion batteries were investigated for the first time. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was synthesized *via* a facile neutralization method using terephthalic acid ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) and magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) as precursors. Good cycle performance was obtained as $114\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was found for the second cycle and $95\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was obtained after 50 cycles at a current rate of 0.5C ($1\text{C}=300\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), giving a capacity retention of 84%. At a current rate of 2C, it presents a discharge capacity of $90\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. After heating under a nitrogen atmosphere at $400\text{ }^\circ\text{C}$, anhydrous magnesium terephthalate ($\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) was obtained. The effect of hydration water on the crystal structure, morphology, and electrochemical properties was investigated. The results indicate that the specific discharge capacity, rate capacity, and cyclic performance of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are better than those of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Key Words: Magnesium terephthalate; Organic electrode material; Sodium ion battery; Hydration water; Neutralization reaction

1 引言

近年来, 锂离子电池的广泛应用与地壳中锂元

素贮备量较少的矛盾导致了含锂化合物价格持续上涨,¹⁻³ 制约了锂离子电池的进一步发展. 而自然界

Received: July 8, 2014; Revised: August 5, 2014; Published on Web: August 5, 2014.

*Corresponding authors. LI Jing-Ze, Email: lijingze@uestc.edu.cn. WANG Li-Ping, Email: lipingwang@uestc.edu.cn; Tel: +86-28-83207620.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073029, 51033006, 51102039, 51211140045, 21473022) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (ZYGX2012Z003).

国家自然科学基金(21073029, 51033006, 51102039, 51211140045, 21473022)和中央高校基本科研基金(ZYGX2012Z003)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

中含有丰富的钠资源,且提炼相对容易,导致室温钠离子电池的研究备受关注.⁴⁻⁹ 负极材料是钠离子电池的一个重要组成部分,其性能的好坏直接影响电池的整体性能.类似于锂离子电池负极的研究情况,目前钠离子负极材料研究相对较多的仍然是碳系材料.在这方面的研究主要有:Ge和Fouletier¹⁰发现钠离子嵌入石墨负极中的量很少,嵌钠产物与用钠蒸气相法制备的 NaC_6 相似,容量仅有 $35 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;Doeff等¹¹验证了钠离子嵌入石油焦/微晶石墨等多种碳材料的可能性,发现在石油焦中能形成 NaC_{24} ,比容量为 $93 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;Thomas等¹²进行了钠离子嵌入沥青碳纤维的研究,发现钠离子在碳纤维中的嵌入量只有 $55 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;Stevens和Dahn¹³用热解葡萄糖方法制备了硬碳材料,其可逆嵌钠容量达到了 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,不过部分容量来自于 0 V 以下析钠反应,循环性能欠佳;Komaba等⁸报道了一种新型硬碳材料,初始可逆容量为 $240 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过100周的循环容量仍保持在 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上.上述研究表明,尽管钠元素与锂元素处于周期表同一主族,但是由于离子半径与电子结构的不同,导致两者电化学性能有一定的差异.其他类别的储钠负极材料目前研究的较少,主要包括:氧化物¹⁴⁻¹⁶(TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, NaVPO_4F 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等),硫化物¹⁷(TiS_2 和 TaS_2),金属¹⁸(Sn)及合金¹⁹(SbSn 等).而这些物质几乎都采用了过渡金属元素,给生态环境造成了沉重的负担,且生产成本昂贵,因此不适合未来的可持续发展.综上所述,目前钠离子电池负极材料主要存在嵌钠电位低、安全性差、比容量不高、循环稳定性差、生产成本高以及环境不友好等方面的缺点,难以作为商业化钠离子电池体系的负极材料.

最近兴起的有机小分子材料由于具有成本低廉、容易提取、绿色环保等无机材料不具备的优势,有望成为未来理想的钠离子电池电极材料.⁴ 2012年, Hu²⁰和 Hong²¹等先后报道了对苯二甲酸钠的储钠特性,与2009年 Armand等²²报道的对苯二甲酸锂作为锂离子电池负极相比,对苯二甲酸钠具有更低的嵌钠平台,约 0.3 V Na/Na^+ (vs Li/Li^+ , 0.8 V),较高的可逆比容量($295 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). 随后, Amine等²³引入联苯或并苯结构来改善材料的导电性.最近, Chen等^{24,25}在苯环上引入新的官能团合成了2,5-二羟基对苯二甲酸钠($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$),该材料既可以充当正极也可以作为负极,可构建全有机对称钠离子电池.

在这里,我们尝试选用二价金属阳离子(Mg^{2+})来调控对苯二甲酸盐的物理化学性质,所得到的对苯二甲酸镁作为钠离子电池负极材料表现出了较优异的电化学性能.并发现结晶水对材料的晶体结构、形貌和电化学特性均有显著影响.本文采用简单的酸碱中和反应得到含结晶水的对苯二甲酸镁,然后通过热处理得到无水对苯二甲酸镁,借助热重(TG)分析、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和循环伏安(CV)、电化学阻抗谱(EIS)、充放电测试等手段系统研究了样品的成分、结构及形貌与电化学性能的关系.

2 实验部分

2.1 材料合成

实验中所用的试剂均为分析纯,使用前未经过任何处理.

按计量比称取对苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)与氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)各 0.5 mol 置于反应瓶中,加入 500 mL 去离子水,室温下磁力搅拌 3 h ,然后在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中静置 24 h ,得到清澈透明的溶液,即为对苯二甲酸镁水溶液.将对苯二甲酸镁水溶液转移至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中,逐渐除去溶液中的水,得到含结晶水的对苯二甲酸镁,记为 $\text{MgC}_8\text{H}_6\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.随后,将 $\text{MgC}_8\text{H}_6\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于管式炉中,在氮气气氛保护下 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h 得到不含结晶水的对苯二甲酸镁,记为 $\text{MgC}_8\text{H}_6\text{O}_4$.两种样品均为白色粉体.

2.2 材料表征

采用日本岛津公司的FTIR-8400型傅里叶变换红外光谱仪获得样品的光谱图,扫描范围为 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.借助美国TA公司的TGAQ500型热失重分析仪测试样品的热重特性,测试时保护气体是氮气,测试温度范围为室温到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$.使用荷兰飞利浦公司的X'Pert MPD型X射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$,扫描步长为 0.03° ,扫描范围为 $5^\circ\text{--}50^\circ$,管电压为 40 kV ,管电流为 100 mA 来测定样品的X射线衍射谱.采用荷兰FEI公司的KYKY2800型扫描电镜来获得SEM图,分析样品形貌.

2.3 电化学测试

对苯二甲酸镁的电化学性能是通过制成半电池测试而得.将活性物质、乙炔黑以及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 $6:3:1$ 均匀混合,再加入适量的 N -甲基吡咯烷酮(NMP),然后研磨使其充分混合均匀,将混合均匀的浆料均匀涂覆在已用无水乙

醇处理过的铜箔上,随后在 110 °C 下真空环境中干燥 12 h,最后冲压出直径为 0.8 cm 的圆形电极片作为半电池的正极.电池的组装在充满 Ar 惰性气体、干燥的手套箱(中国米开罗那公司 2440/750 型手套箱)中完成,工作电极为含活性物质对苯二甲酸镁的电极片,对电极为金属钠片,电解液为 1 mol·L⁻¹的 NaClO₄ (溶剂为碳酸二甲酯:碳酸丙烯酯(PC:DMC),体积比为 1:1),隔膜为 Whatman 公司的玻璃纤维.循环伏安测试在电化学工作站(上海辰华仪器公司 CHI660 型)上进行,扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹,扫描范围为 0.05–2.50 V.恒流充放电、倍率循环以及循环寿命测试均在 LAND CT2001A 型电池测试仪(武汉金诺电子仪器公司)上进行,电压为 3.00–0.05 V.

3 结果与讨论

3.1 材料结构与形貌

图 1 为两种样品的 FTIR、TG 和 XRD 图谱.在 FTIR 图谱中没有检测到对苯二甲酸在 1671 和 1420 cm⁻¹的 $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 和 $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 两个特征振动峰,²¹这说明生成物中没有对苯二甲酸的残留物,可能所有的对苯二甲酸都参与了酸碱中和反应.当对苯二甲酸根与金属阳离子结合后,羰基的特征峰频率将发生明显的偏移.已报道的对苯二甲酸锂中羰基的特征峰位于 1569 和 1390 cm⁻¹,²²而对苯二甲酸钠中羰基的特征峰分别位于 1550 和 1380 cm⁻¹.²⁰对苯二甲酸镁样品在 FTIR 谱图中最强的两个吸收峰分别位于 1508 和 1318 cm⁻¹,分别归属于羰基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动两个特征振动模式.²¹相比对苯二甲酸锂、对苯二甲酸钠,这两个特征峰的位置发生了明显的蓝移,这可能是 Mg²⁺离子与羧基的库仑作用力增强,导致基团吸电子能力强,羰基的碳氧双键的力学常数变大,其伸缩振动频率向低波数移动,相关文献观察到了类似的现象.²⁰在低波数区间,在 560 cm⁻¹观察到了 Mg–O 键的特征振动模式.²⁶另外,在 MgC₈H₄O₄·2H₂O 的红外图谱中观察到了 3250 cm⁻¹结晶水的特征吸收峰,经过热处理后该峰消失,这表明热处理后得到的样品不含结晶水,即 MgC₈H₄O₄.热处理前后始终存在的 3400 cm⁻¹吸收峰来源于 KBr 粉末中残留的水和吸附在样品表面的羟基.²⁶除了结晶水的不同之外, MgC₈H₄O₄·2H₂O 和 MgC₈H₄O₄ 的红外吸收谱十分相似,表明两种物质的主要成分是一样的,简单的热处理去结晶水过程没有破坏材料的分子结构.结晶水的存在与否可以

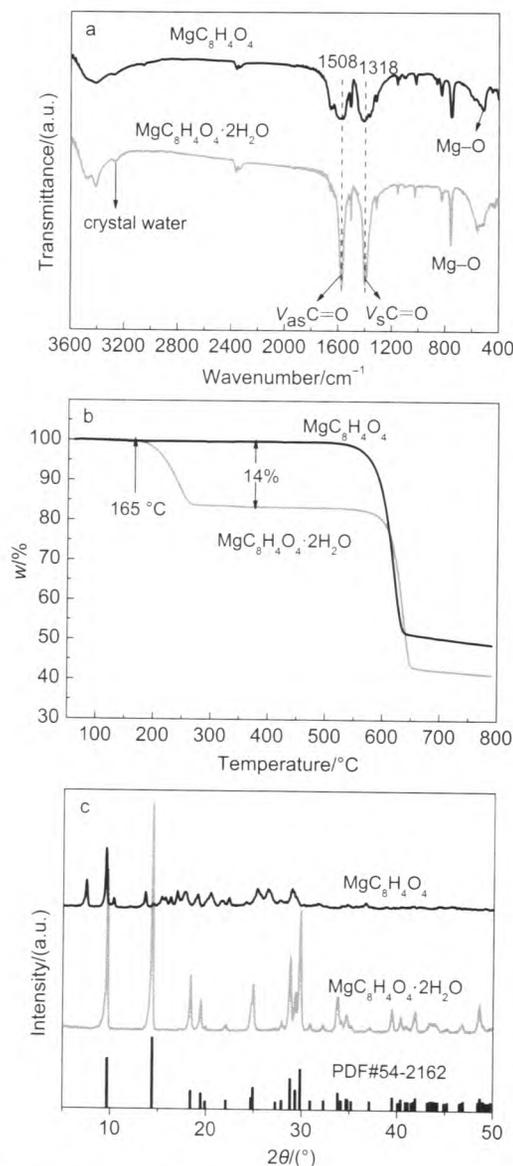


图 1 MgC₈H₄O₄·2H₂O 和 MgC₈H₄O₄ 的 FTIR 光谱图(a), TG 曲线图(b)和 XRD 谱图(c)

Fig.1 Fourier transform infrared (FTIR) spectra (a), thermal-gravity (TG) curves (b), and X-ray diffraction (XRD) patterns (c) of MgC₈H₄O₄·2H₂O and MgC₈H₄O₄.

进一步由 TG 曲线确认,测试结果如图 1b 所示,可见在氮气保护下经 400 °C 烧结制备得到的 MgC₈H₄O₄ 在 580 °C 开始分解前没有明显质量损失,表明该样品不含有结晶水;而通过水结晶方法制备的 MgC₈H₄O₄·2H₂O 在 165–270 °C 区间出现失重现象,质量损失为 14%,由此可以推导出每个分子含有两个结晶水,与结晶水占该物质的比例相一致,当温度高于 580 °C,两种材料热分解开始出现热失重现象.由图 1c 可知,通过简单水溶液中和反应所得到 MgC₈H₄O₄·2H₂O 的 X 射线衍射峰与该物质的标准

峰(JCPDS card No. 54-2162)一致性很好,且峰强度较高,表明结晶性较好.但是该样品热处理之后的XRD曲线发生了很大的改变,由于去除结晶水前后材料的晶体结构发生明显变化,故 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 展现了完全不同的X射线衍射曲线,而且衍射峰强度降低很多,说明材料微结构有无定型趋势.目前还没有相关文献报道 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的晶体结构,但是根据其X射线衍射峰的半高宽、FTIR光谱以及热重曲线只有1个热分解峰,可以推断我们得到的 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 为纯相.

图2是 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的SEM图. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 样品的颗粒较大,大多在 $20\ \mu\text{m}$ 之上,且棱角分明,暗示其结晶性较好,这与我们的XRD曲线比较吻合.而热处理后得到的 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 粒径则减小很多,大多在 $20\ \mu\text{m}$ 之下,其原因是在去结晶水过程中,体积发生收缩所产生的应力导致材料发生粉化现象所致.Li等²⁷通过 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱结晶水制备 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 时,发现了失去结晶水后,材料的结构和形貌有明显的变化,也出现了材料颗粒

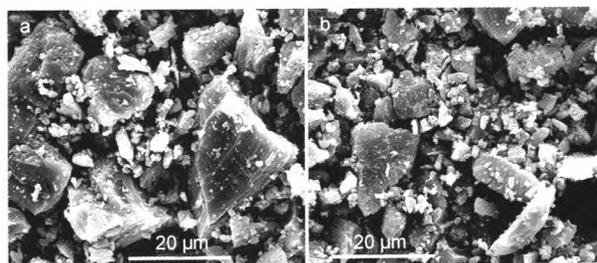


图2 (a) $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和(b) $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的SEM图
Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) images of (a) $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

变小和无定型化的趋势.

3.2 材料电化学性能

图3a和3b分别给出了 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的前三周的循环伏安曲线.两种材料的首周放电过程都在 $0.36\ \text{V}$ 附近出现了较明显的还原峰,说明对苯二甲酸镁的嵌钠反应过程;在随后充电过程中,在 $0.7\ \text{V}$ 附近出现了宽化的氧化峰,对应于对苯二甲酸镁的脱钠反应.氧化峰的峰电流和峰面积都明显小于还原峰,说明首周不可逆容量损失较

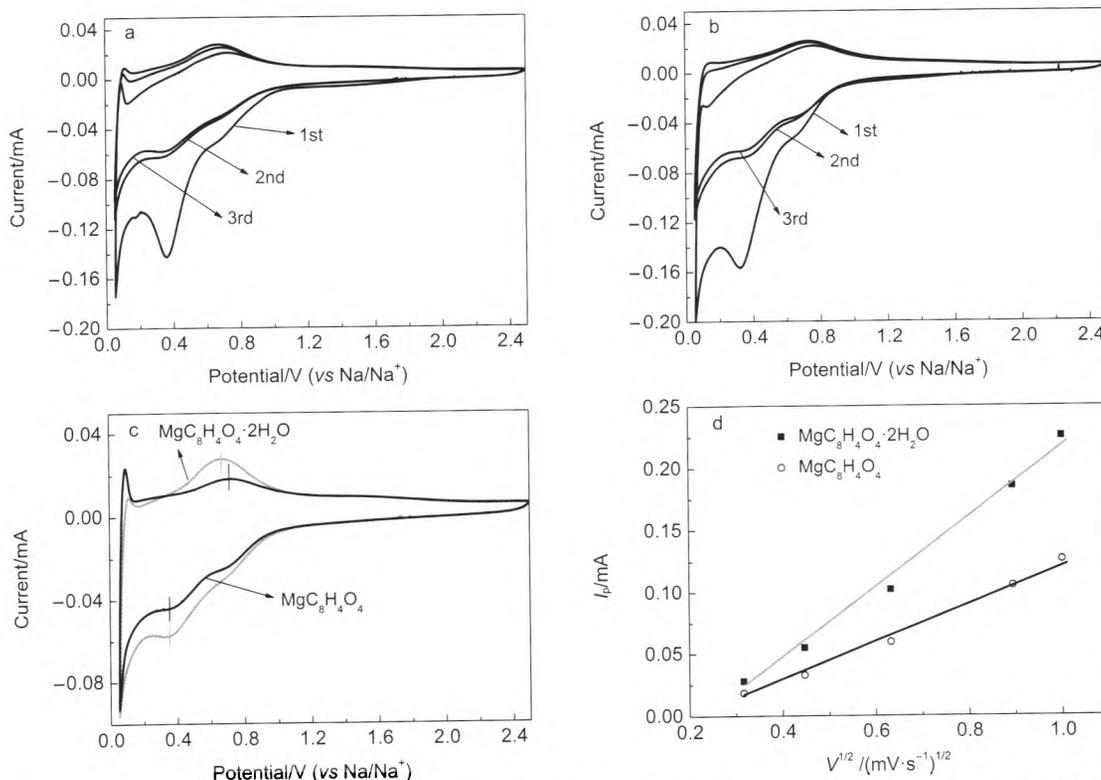
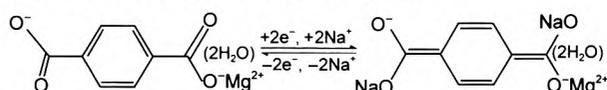


图3 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (b)的前三周循环伏安曲线, (c) $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 第二周的循环伏安曲线, (d)不同扫描速率下 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 氧化峰($0.7\ \text{V}$)的电流强度(I_p)与扫描速率平方根($V^{1/2}$)的关系

Fig.3 Cyclic voltammograms of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (b) for the first three cycles, (c) cyclic voltammograms (CVs) of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ for the second cycle, (d) linear evolution of the oxidation peak ($0.7\ \text{V}$) currents (I_p) as a function of square root of scan rate ($V^{1/2}$) for $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

大. 在随后2周, 两种电极材料在0.3 V的还原峰以及0.7 V的氧化峰体现了较好重复性. 另外, 前三周放电过程中均在0.75 V附近观察到了不可逆的还原峰, 这可归结于电解液的分解以及固体电解质界面膜(SEI膜)的形成过程. 在0 V附近的一对氧化还原峰来自金属钠的沉积与溶解过程. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 循环伏安曲线峰形状和氧化还原峰位置相近, 表明两种电极的脱嵌钠机理基本是一致的. 根据Chen²⁴和Li²⁸等报道, 对苯二甲酸镁以及结晶水合物发生了如下可逆反应机理:



但是我们在相同扫描速率的情况下(图3c), $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原峰的极化要小一些, 说明 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的动力学性能比 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 较好. 我们进一步测试了两种材料在不同扫描速率下的循环伏安特性. 图3d是 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 在不同循环伏安扫描速率下峰电流与扫描速率二次方根的关系, 两种电极材料测试点均能

拟合成直线, 表明电极反应受扩散控制过程. 根据Randles-Sevcik公式:²⁹

$$I_p = 0.4463n^{3/2}F^{3/2}CSR^{-1/2}T^{-1/2}\tilde{D}_{cv}^{1/2}V^{1/2}$$

其中, I_p 为峰电流强度(A), n 为在氧化还原反应的电子转移数, F 为法拉第常数($96485.4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), C 为锂离子在电极材料中的浓度, S 为电极面积(cm^2), R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度, \tilde{D}_{cv} 为化学扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), V 为扫描速率($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). 利用扫描速率的次平方根与还原峰电流大小作图3d, 从直线的斜率可以直观地比较两种材料钠离子表现扩散系数的大小, 由 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 拟合得到直线的斜率明显高于 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 这说明 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有较高的钠离子表现扩散系数.

图4a和4b分别是 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 在0.1C的前3周恒流充放电曲线 ($\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在1C对应的电流密度为 $305 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 在1C对应的电流密度为 $344 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). 两种材料的充放电曲线形状基本相同, 这些与循环伏安结果相吻合. 但是这两种材料在充放电容量方

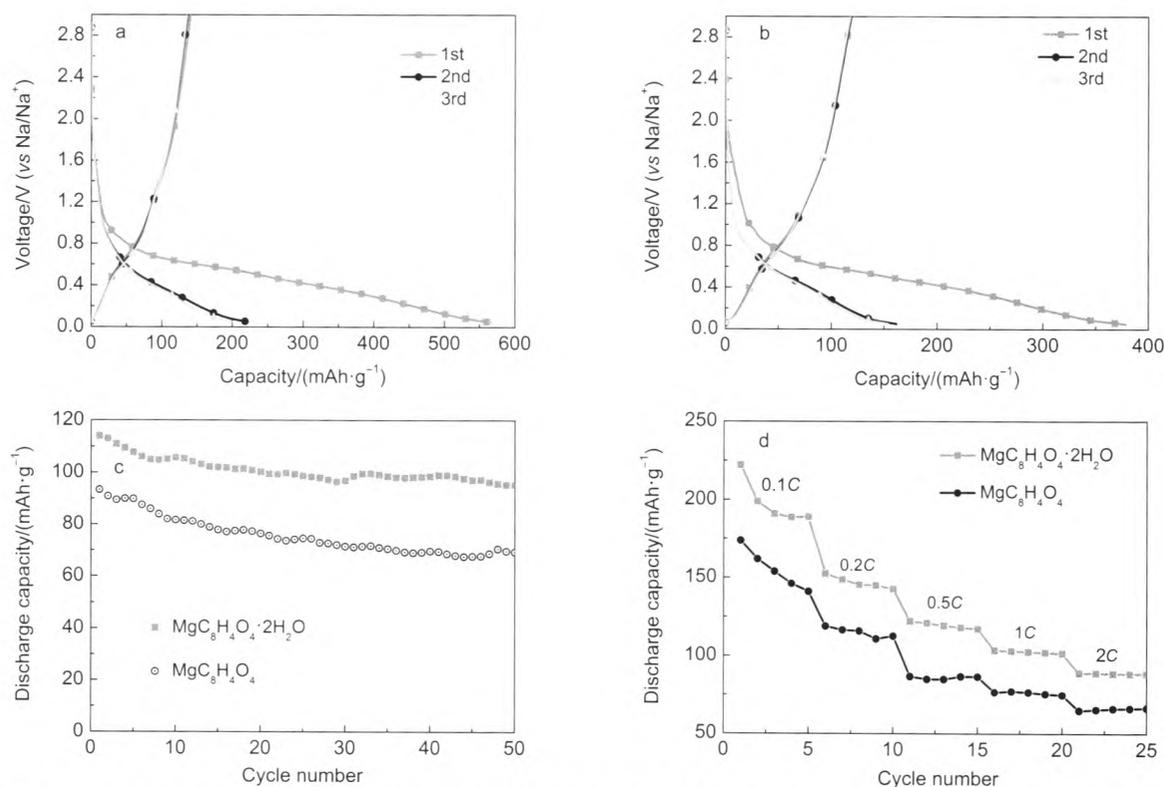


图4 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (b)前3周的恒流充放电曲线图, (c) $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 在0.5C倍率下的循环性能, (d) $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 在不同倍率下的放电性能

Fig.4 Galvanostatic charge-discharge curves of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (b) for the first three cycles, (c) cycle performance of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ at 0.5C rate, (d) discharge performance of $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ at different rates

面表现出了明显的不同. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的首周放电比容量和充电比容量分别为 565 和 140 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的首周库仑效率为 25%; 而 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的首周放电比容量和充电比容量分别为 378 和 118 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对应的首周库仑效率为 31%. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的库仑效率低于 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的库仑效率, 这归因于结晶水的影响. 目前结晶水对材料库仑效率的影响的文献报道较少, 有待于深入研究. 它们两者的首周库仑效率都较低, 与文献³⁰报道的常见有机小分子情况一致, 我们认为这归因于电解液的副反应以及材料的部分反应活性基团不可逆脱嵌钠. 从理论上我们可以通过对材料进行表面修饰和选择电化学更稳定的电解液来提高其库仑效率. 图 4c 给出了 0.5C 条件下 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 两种材料第 2 周到第 51 周的循环性能图. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 第 2 周放电容量分别为 114 和 93 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 周之后, 分别为 95 和 69 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 84% 和 74%. 较传统的无机材料, $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的容量保持率不是很理想, 我们归因于这类有机材料溶解电解液以及低的电子电导, 随着循环次数的增加, 材料表面副反应增多, 整个电极的电荷交换转移电阻增大, 导致极化增大从而容量衰减. 图 4d 比较了 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的倍率性能. 在所有的电流密度 (0.2C、0.5C、1C、2C) 下, $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比容量都明显高于 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. 在电流密度为 2C 时, $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 仍具有高达 90 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 而 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的放电比容量为 66 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在放电比容量以及容量保持率均优于 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. 简而言之, $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 材料具有相似的脱嵌钠机理, 但是 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的放电比容量、倍率性、循环性等电化学性能明显优于 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. 由此可见, 结晶水的存在影响了对苯二甲酸镁的晶型结构、微观形貌, 并最终改善了对苯二甲酸镁的电化学性能.

4 结论

利用绿色低成本的对苯二甲酸和氢氧化镁为原料, 采用合成过程简单的酸碱中和反应制备的微米级 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体做为钠离子电池负极材料表现出了较高的电化学活性, 在 2C 倍率下具有高达 90 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 在 0.5C 倍率下循环 50 周以后, 可逆容量由 114 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

降至 95 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 84%. 减小该材料的颗粒尺寸, 有望较大程度上提高该材料的可逆比容量, 因此本文报道的对苯二甲酸镁是一种非常有潜力的钠离子电池负极材料.

作为比较, 对 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行后续热处理制备了 $\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 电极材料, 并对其结构、形貌以及电化学性能做了相应的研究. 结果表明, 结晶水的去除影响了材料的晶型结构、微观形貌, 并在一定程度上影响了该负极材料的电化学性能.

References

- (1) Senguttuvan, P.; Rousse, G.; Seznec, V.; Tarascon, J. M.; Palacin, M. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4109. doi: 10.1021/cm202076g
- (2) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 947. doi: 10.1002/adfm.v23.8
- (3) Zheng, J. Y.; Wang, R.; Li, H.; *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1855. [郑杰允, 汪锐, 李泓. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1855.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201407151
- (4) Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451*, 652. doi: 10.1038/451652a
- (5) Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577. doi: 10.1021/cr100290v
- (6) Zhao, L.; Pan, H. L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Chen, L. Q. *Chin. Phys. B* **2012**, *21*, 028201. doi: 10.1088/1674-1056/21/2/028201
- (7) Berthelot, R.; Carlier, D.; Delmas, C. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 74. doi: 10.1038/nmat2920
- (8) Komaba, S.; Murata, W.; Ishikawa, T.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Gotoh, K.; Fujiwara, K. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3859. doi: 10.1002/adfm.v21.20
- (9) Li, H.; Wang, Z.; Chen, L.; Huang, X. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4593. doi: 10.1002/adma.v21:45
- (10) Ge, P.; Fouletier, M. *Solid State Ionics* **1988**, *28*, 1172.
- (11) Doeff, M. M.; Ma, Y.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L169.
- (12) Thomas, P.; Ghanbaja, J.; Billaud, D. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 423. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00276-5
- (13) Stevens, D.; Dahn, J. J. *Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1271. doi: 10.1149/1.1393348
- (14) Xiong, H.; Slater, M. D.; Balasubramanian, M.; Johnson, C. S.; Rajh, T. J. *Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2560. doi: 10.1021/jz2012066
- (15) Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. *Electrochemical and Solid State Letters*. **2003**, *6*, A1.
- (16) Zou, W.; Li, J.; Deng, Q. Q.; Xue, J.; Dai, X. Y.; Zhou, A. J.; Li, J. Z. *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 192. doi: 10.1016/j.ssi.2013.11.005
- (17) Nagelberg, A. S.; Worrell, W. L. *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*,

- 345.
- (18) Derrien, G.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2336.
- (19) Xiao, L.; Cao, Y.; Xiao, J.; Wang, W.; Kovarik, L.; Nie, Z.; Liu, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3321. doi: 10.1039/c2cc17129e
- (20) Zhao, L.; Zhao, J.; Hu, Y. S.; Li, H.; Zhou, Z.; Armand, M.; Chen, L. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 962.
- (21) Park, Y.; Shin, D. S.; Woo, S. H.; Choi, N. S.; Shin, K. H.; Oh, S. M.; Lee, K. T.; Hong, S. Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3562. doi: 10.1002/adma.201201205
- (22) Armand, M.; Grugeon, S.; Vezin, H.; Laruelle, S.; Ribière, P.; Poizot, P.; Tarascon, J. M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 120. doi: 10.1038/nmat2372
- (23) Abouimrane, A.; Weng, W.; Eltayeb, H.; Cui, Y.; Niklas, J.; Poluektov, O.; Amine, K. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9632. doi: 10.1039/c2ee22864e
- (24) Wang, S.; Wang, L.; Zhu, Z.; Hu, Z.; Zhao, Q.; Chen, J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *53*, 6002. doi: 10.1002/anie.201400436
- (25) Wang, S.; Wang, L.; Zhang, K.; Zhu, Z.; Tao, Z.; Chen, J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4404. doi: 10.1021/nl402239p
- (26) Yin, L. S.; Chen, M. T.; Li, T.; Zhou, K. S.; Gao, S. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 433. [尹荔松, 陈敏涛, 李 婷, 周克省, 高松华. 物理化学学报, **2007**, *23*, 433.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20070329
- (27) Li, C. L.; Yin, C. L.; Mu, X. K.; Maier, J. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 962. doi: 10.1021/cm304127c
- (28) Zu, C. X.; Li, H. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2614. doi: 10.1039/c0ee00777c
- (29) Tang, K.; Yu, X. Q.; Sun, J. P.; Li, H.; Huang, X. J. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4869. doi: 10.1016/j.electacta.2011.02.119
- (30) Zhang, H. Q.; Deng, Q. J.; Zhou, A. J.; Liu, X. Q.; Li, J. Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5696. doi: 10.1039/c3ta14720g