

三维花状SnO₂@NC负极材料的制备及储锂性能研究

林芊芊¹, 吴志龙¹, 洪佳茵¹, 林志雅², 黄晓辉^{1*}

¹宁德师范学院新能源与材料学院, 福建 宁德

²宁德师范学院数理学院, 福建 宁德

收稿日期: 2024年7月10日; 录用日期: 2024年8月17日; 发布日期: 2024年8月28日

摘要

采用水热合成法制备了一种三维花状SnO₂微米材料, 并以多巴胺作为碳源在其表面包覆一层氮掺杂碳层(SnO₂@NC)。作为锂离子电池负极材料, SnO₂@NC相比于SnO₂表现出更为优异的电化学性能。实验数据显示: SnO₂@NC在1 A·g⁻¹电流密度下循环500圈仍然保持430.9 mA·h·g⁻¹的可逆比容量, 倍率性能在5 A·g⁻¹电流密度下具有566.9 mA·h·g⁻¹的高放电容量。其优异的电化学性能得益于外部包覆的碳层缓解了SnO₂充放电过程中的体积膨胀, 以及氮掺杂碳层加快了材料电子/离子传输速率。

关键词

SnO₂, 负极材料, 锂离子电池, 电化学性能

Preparation and Lithium Storage Properties of Three-Dimensional Flower-Like SnO₂@NC Anode Materials

Qianqian Lin¹, Zhilong Wu¹, Jiayin Hong¹, Zhiya Lin², Xiaohui Huang^{1*}

¹College of New Energy and Materials, Ningde Normal University, Ningde Fujian

²College of Mathematics and Physics, Ningde Normal University, Ningde Fujian

Received: Jul. 10th, 2024; accepted: Aug. 17th, 2024; published: Aug. 28th, 2024

Abstract

A three-dimensional flower-like SnO₂ micromaterial was prepared by hydrothermal synthesis and

*通讯作者: 黄晓辉, 女, 教授, 主要从事电池负极材料的研发。

文章引用: 林芊芊, 吴志龙, 洪佳茵, 林志雅, 黄晓辉. 三维花状 SnO₂@NC 负极材料的制备及储锂性能研究[J]. 材料科学, 2024, 14(8): 1247-1253. DOI: 10.12677/ms.2024.148138

coated with a nitrogen-doped carbon layer (SnO₂@NC) using dopamine as a carbon source. As an anode material for lithium-ion batteries, SnO₂@NC exhibits superior electrochemical properties compared with SnO₂. The experimental data show that SnO₂@NC maintains a reversible specific capacity of 430.9 mA·h·g⁻¹ after 500 cycles at a current density of 1 A·g⁻¹, and a high discharge capacity of 566.9 mA·h·g⁻¹ at a current density of 5 A·g⁻¹ for multiplication performance. The excellent electrochemical performance is attributed to the externally coated carbon layer that mitigates the volume expansion of SnO₂ during charging and discharging, as well as the nitrogen-doped carbon layer that accelerates the electron-ion transport rate of the material.

Keywords

SnO₂, Anode Material, Lithium Ion Battery, Electrochemical Performance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来锂离子电池由于在日常生活中得到越来越广泛的应用,在设备3C等领域发挥着重要作用[1]。然而 SnO₂ 负极材料在充放电过程中常常伴随着较大的体积变化,以及随之而来的结构坍塌导致容量迅速衰减。目前市面上流行的石墨负极材料由于其理论比容量低等问题,急需找到一种能量密度高、安全性较好的负极材料来改善锂离子电池的电化学性能。目前锂离子电池非碳负极材料主要由钛基、锡基、硅基组成,其中 SnO₂ 理论比容量高达 1494 mA·h·g⁻¹,是碳/石墨负极材料理论比容量的 4 倍[2]。但 SnO₂ 作为锂离子电池的负极材料,仍存在首次库伦效率低、体积膨胀高等问题[3]。

为了解决上述问题,Fan 等人[4]提出了一种可扩展的一锅喷雾热解方法,形成 Sn@SnO₂-3DGHPC (三维分层多孔碳)材料。利于 Sn@SnO₂ 核壳纳米颗粒均匀固定在三维石墨化的分层多孔碳网络上,其在第二个循环中容量高达 1201 mA·h·g⁻¹,在 100 次循环仍然保持 1127 mA·h·g⁻¹ 的高放电容量。Zhang 等人[5]合理设计具有特色新型的多孔纳米结构 SnO₂@C 复合材料,电极具有更高的表面积,缓解循环过程的体积膨胀,缩短锂离子在电极中的转移路径,所制备的材料在 0.1 A·g⁻¹ 经过 150 次循环后可保持 745.7 mA·h·g⁻¹ 的高放电容量,在 2 A·g⁻¹ 的高电流密度下,放电容量可达到 292.0 mA·h·g⁻¹。Qin 等人[6]通过简单可扩展的原位化学气相沉积(CVD)技术,开发一步制造的三维多孔石墨烯网络,固定与锡纳米颗粒(5~30 nm)封装与石墨烯外壳约 1 nm (Sn@G-PGNWs)作为优越的锂离子电池负极材料,这种 3D 混合负极表现出非常高的速率性能 0.2 C 时为 1022 mA·h·g⁻¹,0.5 C 时为 865 mA·h·g⁻¹,1 C 时为 780 mA·h·g⁻¹。

上述文献制备流程过于复杂,本文采用简单的水热法合成一种三维花状 SnO₂ 并以多巴胺作为碳源,制备得三维花状 SnO₂@NC 复合材料。得利于外部包覆的含氮碳层,制得成的 SnO₂@NC 复合材料作为锂离子电池负极材料,展现出较高的可逆容量、优异的倍率性能和较好的循环稳定性。

2. 实验部分

2.1. SnO₂@NC 材料的制备

称取 0.6561 g 的 Na₂SnO₃·3H₂O 溶于 35 mL 的无水乙醇中,超声 10 min,形成溶液 A。将 0.56 g 的 NaOH 溶于 35 mL 去离子水中,搅拌至溶解,形成溶液 B。将溶液 A 与溶液 B 混合超声 15 min,放入 100

mL 的反应釜，以 200℃ 的恒温温度反应 48 h。反应结束，以去离子水和无水乙醇为溶剂交替离心，烘干后得到 SnO₂-pre。

去离子水为溶剂配置 Tris 缓冲溶液，将溶液 PH 值控制在 8.5。称量 100 mg 的 SnO₂ 溶解于 100 mL 缓冲溶液中，超声分散 30 min，加入 60 mg 的多巴胺搅拌 12 h。待反应结束，去离子水和无水乙醇交替清洗分离沉淀物，烘干得到均匀包覆多巴胺的 SnO₂ (SnO₂@PDA)。此时 SnO₂@PDA 沉淀为观察为黑色。将 SnO₂@PDA 置于管式炉内，以氩气为气氛，升温速率 3~5℃·min⁻¹，400℃ 恒温 2 h，得到 SnO₂@NC 复合材料。对照组将采用 SnO₂-pre，放入管式炉后同上气氛、升温速率、恒温时间和温度，得到热处理的 SnO₂。

2.2. 电极的制备及电池的组装

将 SnO₂@NC 复合材料、导电炭黑 Super P (SP)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照 7:2:1 的质量均匀混合于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成混合物。研磨至混合物呈现光滑晶面，将混合物均匀平铺在铜箔上，放入真空干燥箱，110℃ 预烘 12 h，待烘箱内降至室温取出。铜箔进行裁片、压片和称量。以锂片作为对电极，电解液为锂离子二次电解液(LB-275 1.0 M LiPF₆ in EC:DMC:DEC = 1:1:1 Vol% With 10.0% FEC)，在气氛为 Ar₂ 手套箱中组装成半电池。

2.3. 结构表征

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8010)观察材料微观形貌。通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8-Advance)表征材料晶体结构。

2.4. 电池的电化学性能测试

实验采用多通道蓝电电池测试系统(CT3002CA)进行恒流充放电测试，电压窗口是 0.01~3.00 V。使用上海辰华电化学工作站(CHI660D)进行循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)，0.1 mV·s⁻¹ 扫描速率，100 kHz~0.1 Hz 频率范围。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

为了表征 SnO₂@NC 复合材料相结构，将 SnO₂ 和 SnO₂@NC 分别制样进行 X 射线衍射测试。测试结果如图 1 所示 SnO₂ 和 SnO₂@NC 在 26.61°、33.89°、37.95°、38.97°、42.63°、54.76°、57.82°、61.87°、64.72°、65.94°、71.28° 和 78.71° 出现的特征峰，分别对应金红石结构的 SnO₂ 标准卡片(PDF#41-1445)。以上特征峰对应的晶面分别为(110)、(101)、(200)、(111)、(211)、(220)、(002)、(310)、(112)、(301)、(202)和(321) [7]。说明实验通过水热法成功制备出纯相 SnO₂。

图 2 展示了 SnO₂-pre、SnO₂、SnO₂@PDA 和 SnO₂@NC 的扫描电子显微镜(SEM)。其中(a)、(b)分别为 SnO₂-pre 和 SnO₂、SnO₂-pre 在氩气的气氛下经过 400℃ 热处理后，微观形貌呈现出三维花状结构，表面结构光滑。(c)、(d)分别为 SnO₂@PDA 和 SnO₂@NC，可以看出多巴胺均匀包覆于三维花状结构表面，在氩气的气氛下经过 400℃ 的热处理后，表面结构粗糙，包覆于表面的碳层有效缓解 SnO₂ 在充放电循环后体积膨胀带来的结构破坏，同时氮掺杂碳能够提高材料的导电性[8]。

3.2. 电化学性能测试

为了研究 SnO₂@NC 复合材料在锂离子电池中的电化学性能，对其进行伏安循环法、倍率性能、

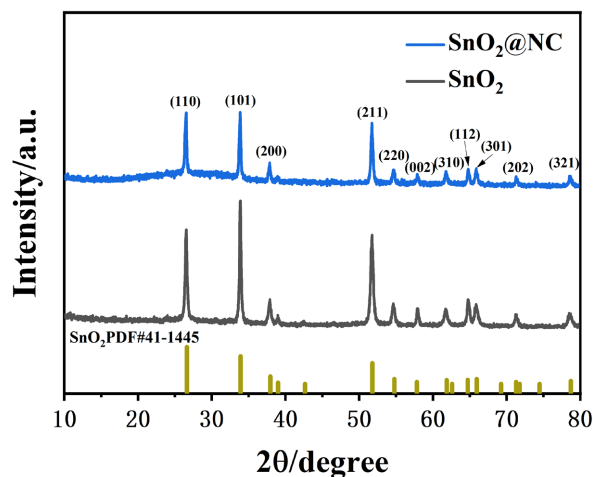


Figure 1. XRD profiles of SnO_2 and $\text{SnO}_2@\text{NC}$

图 1. SnO_2 和 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 的 XRD 图谱

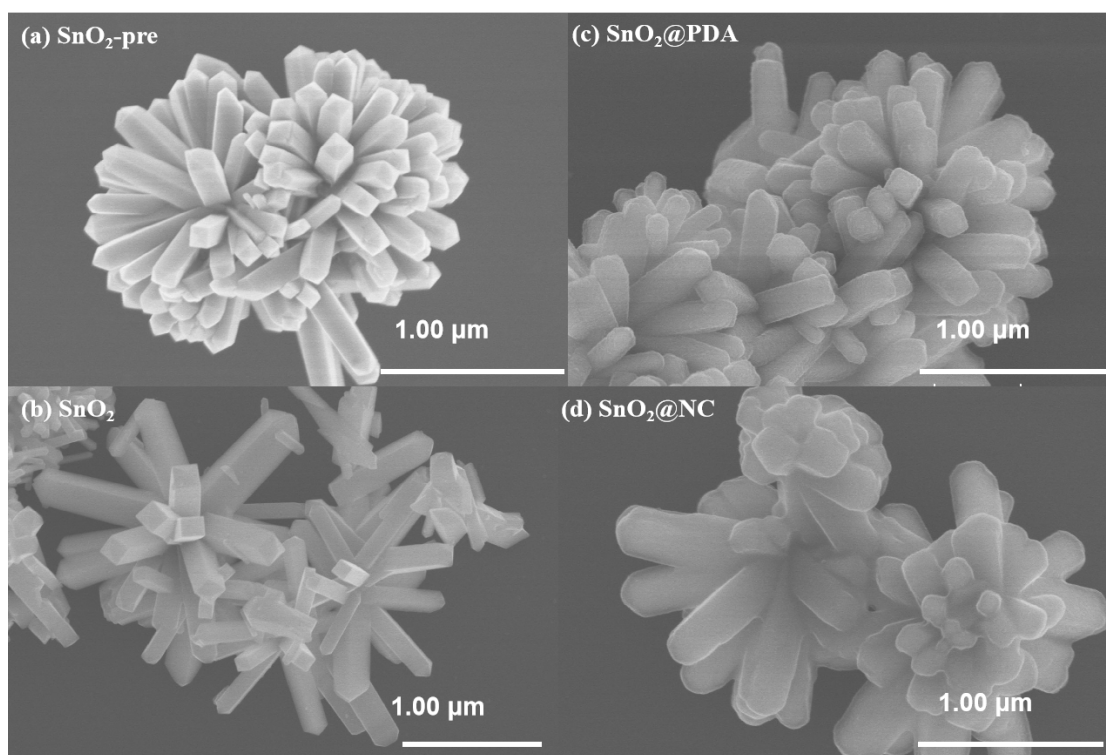


Figure 2. SEM images of $\text{SnO}_2\text{-pre}$ (a); SnO_2 (b); $\text{SnO}_2@\text{PDA}$ (c); $\text{SnO}_2@\text{NC}$ (d)

图 2. (a) $\text{SnO}_2\text{-pre}$; (b) SnO_2 ; (c) $\text{SnO}_2@\text{PDA}$; (d) $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 的 SEM 图谱

长循环性能和交流阻抗测试。图 3 SnO_2 和 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 伏安循环法，电压区间设置为 0.01~3.00 V，扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。负极扫描时，图 3(a)中 0.71 V 和图 3(b)中 0.67 V 处不可逆还原峰对应为在初始放电过程中在负极表面形成 SEI (Solid Electrolyte Interphase)膜；随后 0.19 V 产生还原峰，对应 SnO_2 与 Li^+ 产生合金化反应，0.53 V 和 1.26 V 处的氧化峰是由 Li_xSn 的去合金反应以及锂离子脱嵌引起的；此外，在 1.81 V 处微弱的氧化峰是由于部分 SnO_2 于 Na_2O 反应形成的[9]-[11]。相比于 SnO_2 、 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 后两圈的重合度较高，这表面 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 具有较好的电化学可逆性。

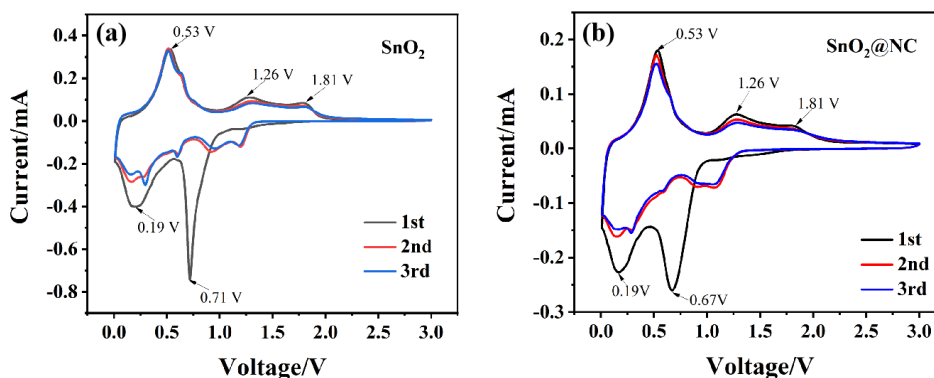


Figure 3. The cyclic voltammetry curves of SnO₂ and SnO₂@NC
图 3. (a) SnO₂ 和 (b) SnO₂@NC 循环伏安曲线图

为了进一步探究 SnO₂@NC 复合材料在改性过后电化学性能的显著提升, 组装成半电池进行高倍率性能测试。图 4 所示 SnO₂@NC 复合材料在 0.2 A·g⁻¹、0.5 A·g⁻¹、1.0 A·g⁻¹、2.0 A·g⁻¹、5.0 A·g⁻¹ 和 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下进行倍率性能测试, 负极的放电比容量分别 1026.4 mA·h·g⁻¹、851.3 mA·h·g⁻¹、754.8 mA·h·g⁻¹、675.6 mA·h·g⁻¹、575.2 mA·h·g⁻¹、776.9 mA·h·g⁻¹。SnO₂ 在相同电流密度下的放电比容量分别是 817.5 mA·h·g⁻¹、706.5 mA·h·g⁻¹、657.4 mA·h·g⁻¹、598.7 mA·h·g⁻¹、509.3 mA·h·g⁻¹、663.6 mA·h·g⁻¹。当电流密度达到 5.0 A·g⁻¹ 时, SnO₂@NC 的放电容量达到 575.2 mA·h·g⁻¹ 和 557.8 mA·h·g⁻¹, SnO₂ 的放电容量达到 509.3 mA·h·g⁻¹ 和 379.8 mA·h·g⁻¹。SnO₂@NC 优异的电化学性能可以归功于氮掺杂碳层包覆在 SnO₂ 表面, 提高了材料的导电性; 同时比表面积增加, 提高电解液的润湿性和离子的传输速率, 也增加活性点位参与电化学反应; 此外在大电流密度下, 碳层有效缓解 SnO₂ 粉末化带来的体积膨胀和团聚现象[12]。

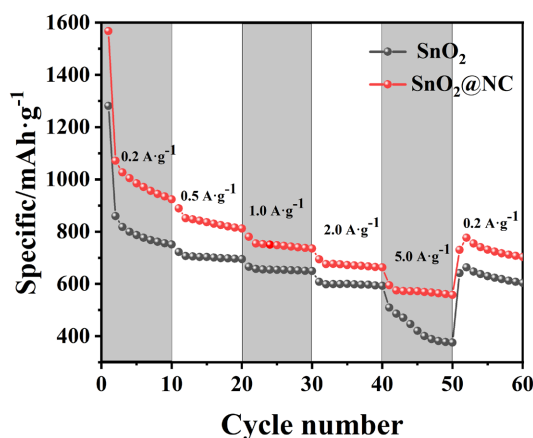


Figure 4. Rate performance graphs of SnO₂ and SnO₂@NC under different current densities
图 4. 不同电流密度下 SnO₂ 和 SnO₂@NC 的倍率性能图

将 SnO₂@NC 置于 1 A·g⁻¹ 的电流密度下, 进行 500 次的充放电循环。从图 5 可以看出, SnO₂@NC 复合材料在循环 500 次后依然稳定在 430.9 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 容量保持率可达 55.61%; 而 SnO₂ 在循环 200 次后比容量为 108.5 mA·h·g⁻¹, 容量保持率仅为 19.64%。由此可以证明 SnO₂ 表面包覆氮掺杂碳层, 缓解体积膨胀带来的危害, 增加结构的稳定性, 在大电流密度下具有提高电池电化学性能的效果。

对 SnO₂ 和 SnO₂@NC 中 Li⁺ 扩散进一步研究, 采取 0.1 mV·s⁻¹ 的扫速, 在频率 100 kHz~0.1 Hz 范围内对 SnO₂ 和 SnO₂@NC 进行交流阻抗图谱测试。图 6 SnO₂ 和 SnO₂@NC 负极材料在循环过后的 Nyquist

图谱,其中含有拟合的等效电路图。观察图可以得出 Nyquist 图谱都由高频区的半圆和低频区的斜线组成,其中高频区的半圆对应于电荷转移电阻,低频区的斜线对应于 Li^+ 扩散过程引起的 Warburg 阻抗(Z_w)有关 [13]。根据插图中的模拟电路图可以得到 SnO_2 和 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 的电荷转移电阻(R_{ct})分别是 238.2Ω 和 162.5Ω 。

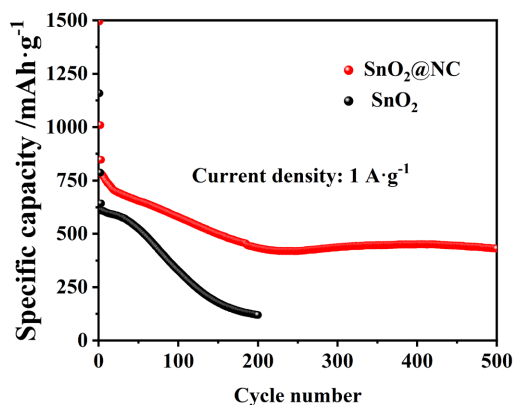


Figure 5. Cycle performance curves for SnO_2 and $\text{SnO}_2@\text{NC}$

图 5. SnO_2 和 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 的循环性能曲线

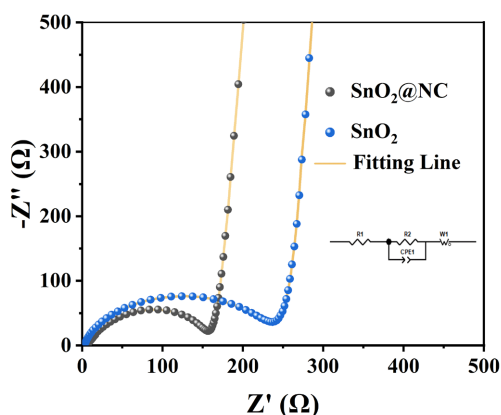


Figure 6. AC impedance spectra of SnO_2 and $\text{SnO}_2@\text{NC}$ electrodes

图 6. SnO_2 和 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 的交流阻抗曲线图

4. 结论

通过简单的水热法和高温碳化制的 $\text{SnO}_2@\text{NC}$ 复合材料。作为锂离子电池负极材料,在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 500 圈可保持 $430.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,倍率性能在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下拥有 $566.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电容量。良好的电化学性能主要归因于外部包覆的氮掺杂碳层缓解材料在循环过程中的体积膨胀,同时提高材料的导电性,提高材料循环稳定性与倍率性能。

基金项目

1、宁德师范学院中青年骨干教师科研项目建设专项(2022ZQ104); 2、大学生创新创业训练计划项目(202410398004)。

参考文献

[1] 林志雅, 张如萍, 林诺灵, 等. CNTs 负载纳米 TiO_2 的制备及储锂性能研究[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版),

- 2022, 34(4): 337-342.
- [2] Dong, W., Xu, J., Wang, C., Lu, Y., Liu, X., Wang, X., *et al.* (2017) A Robust and Conductive Black Tin Oxide Nanostructure Makes Efficient Lithium-Ion Batteries Possible. *Advanced Materials*, **29**, Article 1700136. <https://doi.org/10.1002/adma.201700136>
- [3] Zhang, M., Wang, T. and Cao, G. (2015) Promises and Challenges of Tin-Based Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *International Materials Reviews*, **60**, 330-352. <https://doi.org/10.1179/1743280415y.0000000004>
- [4] Fan, B., Liu, J., Xu, Y., Tang, Q., Zhang, Y., Chen, X., *et al.* (2021) A Facile Strategy Towards High Capacity and Stable Sn Anodes for Li-Ion Battery: Dual-Confinement via Sn@SnO₂ Core-Shell Nanoparticles Embedded in 3D Graphitized Porous Carbon Network. *Journal of Alloys and Compounds*, **857**, Article 157920. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157920>
- [5] Zhang, Y. and Wang, C. (2020) Environment-Friendly Synthesis of Carbon-Encapsulated SnO₂ Core-Shell Nanocubes as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Materials Today Energy*, **16**, Article 100406. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100406>
- [6] Qin, J., He, C., Zhao, N., Wang, Z., Shi, C., Liu, E., *et al.* (2014) Graphene Networks Anchored with Sn@Graphene as Lithium Ion Battery Anode. *ACS Nano*, **8**, 1728-1738. <https://doi.org/10.1021/nn406105n>
- [7] Yang, J., Guo, X., Gao, H., Wang, T., Liu, Z., Yang, Q., *et al.* (2023) A High-Performance Alloy-Based Anode Enabled by Surface and Interface Engineering for Wide-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article 2300351. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300351>
- [8] Xu, T., Wu, J., Li, Y. and Xiao, H. (2024) High-Stable and High-Capacity Sn/SnO₂@C as Anode of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **39**, 805-813. <https://doi.org/10.1007/s11595-024-2940-4>
- [9] Hong, Y.J., Son, M.Y. and Kang, Y.C. (2013) One-Pot Facile Synthesis of Double-Shelled SnO₂ Yolk-Shell-Structured Powders by Continuous Process as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **25**, 2279-2283. <https://doi.org/10.1002/adma.201204506>
- [10] Jiang, B., He, Y., Li, B., Zhao, S., Wang, S., He, Y., *et al.* (2017) Polymer-Templated Formation of Polydopamine-Coated SnO₂ Nanocrystals: Anodes for Cyclable Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 1869-1872. <https://doi.org/10.1002/anie.201611160>
- [11] Wang, H., Wu, Q., Wang, Y., Wang, X., Wu, L., Song, S., *et al.* (2018) Molecular Engineering of Monodisperse SnO₂ Nanocrystals Anchored on Doped Graphene with High-Performance Lithium/Sodium-Storage Properties in Half/Full Cells. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1802993. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802993>
- [12] Lin, Z., Wu, J., Ye, Q., Chen, Y., Jia, H., Huang, X., *et al.* (2024) Coral-Like CoSe₂@N-Doped Carbon with a High Initial Coulombic Efficiency as Advanced Anode Materials for Na-Ion Batteries. *Dalton Transactions*, **53**, 765-771. <https://doi.org/10.1039/d3dt03548d>
- [13] Lin, Z., Tan, X., Ge, L., Lin, Y., Yang, W., Lin, J., *et al.* (2022) Ultrathin 2D Hexagon Cop/N-Doped Carbon Nanosheets for Robust Sodium Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, **921**, Article 166075. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166075>