

Sn/SnO/SnO₂@C复合材料的制备及储锂性能

丹 帅¹, 田光梅¹, 王尧尧¹, 王北平^{1,2}

¹北方民族大学, 宁夏 银川

²宁夏硅靶及硅碳负极材料工程技术研究中心, 宁夏 银川

收稿日期: 2022年6月27日; 录用日期: 2022年7月21日; 发布日期: 2022年7月29日

摘 要

锡基材料作为锂离子电池负极材料, 其体积膨胀效应显著, 严重限制了实际应用。本文利用配位反应得到Sn-MOF前驱体, 然后再经过碳化处理制备了Sn/SnO/SnO₂@C多相复合材料。综合利用X射线衍射、扫描电镜、透射电镜、恒电流测试及循环伏安测试等技术手段对所得产物的形貌、相组成和储锂性能进行了研究。物相及形貌分析表明, 以Sn-MOF为前驱体制备的复合材料为结晶度较高的多相复合物, 包括Sn、SnO、SnO₂及石墨碳。随着有机配体比例的增加, 复合材料中孔隙结构增加, 锡含量逐渐增大。电化学性能测试表明, 具有多孔结构的Sn/SnO/SnO₂@C复合材料在100 mA/g的电流密度下, 放电比容量达到1066 mAh/g, 在1000 mA/g电流密度下经过35圈电化学循环后的容量保持率为83.6%。由于具有更丰富的孔隙结构, 样品2的高倍率充放电性能更加突出。在2000 mA/g电流密度下, 其脱锂比容量达到108.1 mAh/g。

关键词

锂离子电池, 多相复合物, Sn-MOF, 储锂性能

Preparation and Lithium Storage Properties of Sn/SnO/SnO₂@C Composites

Shuai Dan¹, Guangmei Tian¹, Yaoyao Wang¹, Beiping Wang^{1,2}

¹North Minzu University, Yinchuan Ningxia

²Research Center of Silicon Ningxia Target and Silicon-Carbon Negative Material Engineering Technology, Yinchuan Ningxia

Received: Jun. 27th, 2022; accepted: Jul. 21st, 2022; published: Jul. 29th, 2022

Abstract

As the anode material of lithium ion battery, tin-based materials have severe volume expansion effect, which seriously limits its practical application. In this paper, Sn-MOF precursors were obtained by coordination reaction, and Sn/SnO/SnO₂@C multiphase composites were prepared by carbonization. The morphology, phase composition and lithium storage properties of the products were studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, galvanostatic testing and cyclic voltammetry. The analysis of phase and morphology exhibits that the composites prepared by Sn-MOF precursor consist of multiphase with high crystallinity, including Sn, SnO, SnO₂ and graphite carbon. With the increase of organic ligand, the pore structure and tin content of the composites gradually increase. Electrochemical tests indicate that, for Sn/SnO/SnO₂@C composites with porous structure, the specific discharge capacity reaches 1066 mAh/g at the current density of 100 mA/g, and the capacity retention rate remains 83.6 % after 35 electrochemical cycles at the current density of 1000 mA/g. Due to its rich pore structure, sample 2 has more outstanding rate charge/discharge performance. At the current density of 2000 mA/g, the specific capacity of delithiation reaches 108.1 mAh/g.

Keywords

Lithium-Ion Battery, Multiphase Composites, Sn-MOF, Lithium Storage Performance

Copyright © 2022 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

锡基材料包括 Sn、SnO、SnO₂ 及锡合金等, 具有理论比容量高、储量丰富和环境友好的特点, 有潜力成为下一代锂离子电池负极材料[1] [2] [3] [4] [5]。Sn 可以与 Li 形成金属间化合物 Li₂₂Sn₅, 其理论比容量为 994 mAh/g, 为石墨理论比容量的 2 倍以上。在完全嵌锂时单质锡体积膨胀约 260%, 产生严重的晶体变形, 而锡单质本身的力学特性, 无法承受这种应力变化, 最终导致电极上锡颗粒的粉化、剥落和失效。目前常采用三维孔洞结构[6]、纳米化[7] [8]或合金化[9] [10]策略, 以减缓体积膨胀效应, 保持活性材料的稳定性。Ye 等人[11]以电镀锡过程中产生的阳极泥为原料, 利用化学提取和生物浸出技术再辅以碳化处理, 得到纳米 Sn 颗粒嵌入到碳纳米杆的复合材料。结果表明 Sn/C 纳米杆在 5 A/g 电流密度下放电比容量为 380 mAh/g, 1 A/g 电流密度下经过 1500 圈循环后放电比容量仍可达到 560 mAh/g, 展示出良好的倍率性能和循环性能。Xu 等人[12]采用双金属有机框架化合物为前驱体, 在还原氧化石墨烯表面生长出 FeSn₂/FeSn/Fe 纳米复合物。在 5 A/g 电流密度下放电比容量为 665 mAh/g, 在 2 A/g 电流密度下经过 1200 圈循环其容量衰减率仅为 0.025%/圈, 表现出优异的倍率性能和突出的大电流循环稳定性。

另一方面, 锡氧化物(SnO, SnO₂)由于高的理论比容量也得到了广泛研究。但其电子电导率低、体积膨胀严重, 限制了实际应用。锡氧化物在储锂时首先被还原为金属锡, 再形成锡锂合金, 可用下列反应方程式表示锡氧化物储锂反应:



第一步是取代反应。在初始充放电过程中,生成的氧化锂是无定形的,且该过程是不可逆的,导致锡氧化物的首次不可逆容量增加。同时第一步反应得到的纳米锡颗粒分散在氧化锂基体中。第二步是可逆嵌锂过程,即锡与锂发生合金化反应,生成 Li_xSn 合金。经过首次电极反应后,Sn 成为可逆储锂的活性物质,氧化锂为保持活性物质在电极空间稳定性的惰性基体,减缓 Sn 颗粒体积膨胀。Tan 等人[13]采用原位金属还原、喷雾干燥及热处理的多方法组合策略制得 $\text{SnO}_2/\text{石墨烯}$ 复合物,在 1 A/g 电流密度下经过 420 圈循环后放电比容量仍然保持在 573 mAh/g,10 A/g 电流密度下的放电比容量为 242 mAh/g。Xia 等人[5]采用锡基聚合物为前驱体碳化处理后得到 $\text{SnO}/\text{SnO}_2@\text{C}$ 复合物,该复合物放电比容量可达到 1407.2 mAh/g,在 800 mA/g 的电流密度下经过 400 圈循环后容量保持率为 84.6%,放电比容量为 668.66 mAh/g。锡氧化物与碳基体形成复合物是改善锡氧化物储锂性能的一个有效策略,而如何将锡氧化物均匀分散到碳基体上是该材料面临的一个重要问题。本文采用金属有机框架化合物为前驱体,通过热处理制得均匀分散的 $\text{Sn}/\text{SnO}/\text{SnO}_2@\text{C}$ 多相复合材料。综合采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、恒电流测试及循环伏安等测试技术对复合材料的储锂性能进行了详细研究。

2. 实验

2.1. 实验原料

本实验所用主要试剂无水氯化亚锡、对苯二甲酸购自阿拉丁试剂有限公司,均为分析纯级,且未经进一步处理。

2.2. 实验方法

2.2.1. 材料制备

将摩尔比为 1:1:1、1:2:2、1:3:3 的氯化亚锡、对苯二甲酸和氢氧化钠分别加入到体积比为 1:1 的乙醇和去离子水的混合液中搅拌溶解,在室温下磁力搅拌反应 8 h 得到白色沉淀,将此白色沉淀用乙醇和去离子水分别进行若干次离心洗涤,将洗涤后的产物放入真空干燥箱 80℃ 下真空烘干 12 h 后得到 Sn-MOF 前驱体。将干燥后的 Sn-MOF 前驱体在玛瑙研钵中研磨后装入坩埚,放入管式炉通以氩气保护,在 500℃ 下进行 1 小时的碳化处理。将碳化处理后的粉末研磨,然后用 200 目筛子进行筛分,筛下物即为用于实验的锡基复合材料。为简便起见,根据 SnCl_2 和对苯二甲酸摩尔比例 1:1、1:2 和 1:3,将碳化处理后所得最终产物分别标记为 1、2 和 3 样品。

2.2.2. 电极制作与电池组装

将复合材料、Super P 导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 进行混合并调制浆料。为提高浆料均匀性,事先将 PVDF 溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中。磁力搅拌 4 小时,直至混合均匀,形成具有一定流动性的糊状浆料。将配制好的浆料用涂布器均匀涂覆到铜箔上,涂覆厚度控制在 120 μm ,随后将涂布好的铜箔在 110℃ 的真空状态下干燥 12 小时。在充满氩气的手套箱中,将隔膜事先浸泡在电解质中,按照正极壳 - 负极 - 隔膜 - 锂片 - 垫片 - 弹片 - 负极壳的顺序组装封压成 2025 型扣式电池。

2.2.3. 物相、形貌与电化学性能测试

物相分析在 X 射线衍射仪(XRD-6000,日本岛津)上进行,铜靶,X 射线波长为 1.5406 nm,管电压为 30 kV,管电流为 30 mA,扫描速度为 4°/min,扫描范围为 10°~80°。样品形貌观察在场发射扫描电镜(FESEM, ZEISS Sigma 500)上进行。

恒电流测试在武汉蓝电 CT2001A 测试仪上进行,充放电电流按照 C 倍率取值,1C = 1000 mA/g,充

放电电压范围为 0.05~2.5 V。循环伏安测试在上海辰华电化学工作站 CHI660E 上进行, 扫描范围为 0.05~2.5 V, 扫描速度为 0.2 mV/s。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1 为各样品的 X-射线衍射图谱。物相分析表明所有样品均是由 Sn、SnO、SnO₂、C 组成的多相复合材料。样品衍射峰较为尖锐, 表明样品结晶度较高。在图谱中也可以看出样品 3 在 17.1°、28.2°、41.6° 和 48.7° 出现了强度较弱的未明杂峰。样品 3 中 Sn 的衍射峰强度明显高于其他两个样品, 说明样品中 Sn 含量也较高。这主要是由于样品 3 在碳化处理过程中形成更多的碳基体, 通过进一步的碳热还原反应将产生更多的锡颗粒, 导致样品 3 中锡含量的增加。XRD 图谱中碳的衍射峰没有显著表现, 主要是由于它的衍射峰在 27°附近, 与氧化锡的衍射峰重叠, 表明样品中的碳基体主要为六方石墨结构。

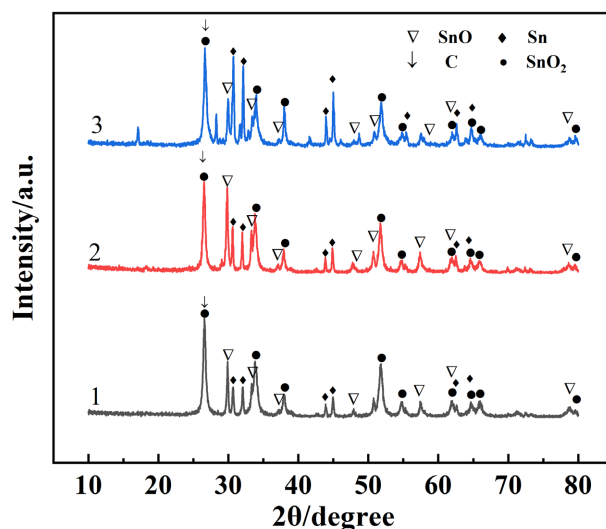
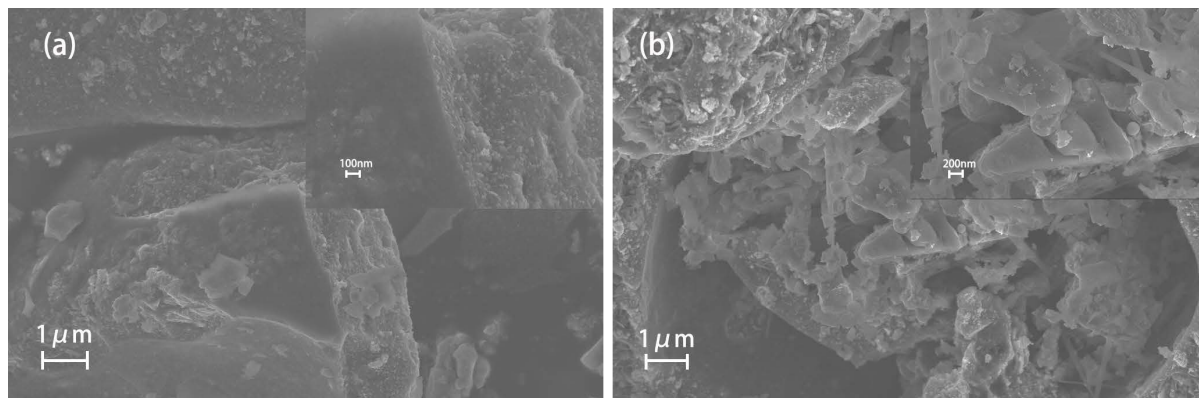


Figure 1. XRD patterns of the samples

图 1. 样品 XRD 图谱

3.2. 形貌分析

图 2 为样品的 SEM 图像。样品为不规则的块体颗粒, 表面镶嵌着鳞片状、针状的小颗粒。同时, 样品 2 的块体颗粒中形成了大量三维孔洞结构。



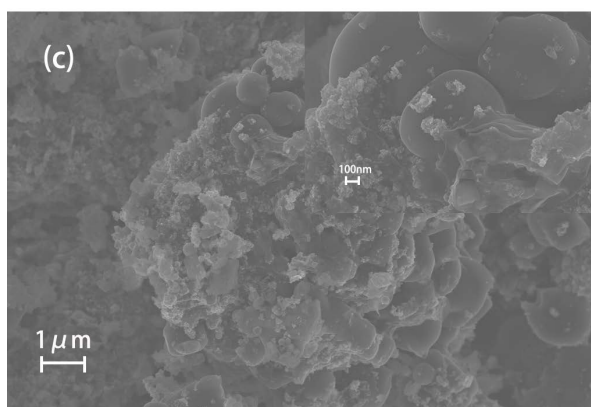


Figure 2. SEM images of the samples (a) sample 1 (b) sample 2 (c) sample 3

图 2. 样品的 SEM 图(a) 样品 1 (b) 样品 2 (c) 样品 3

图 3 为样品 2 的 TEM 图像。图 3(a)中样品颗粒分布较为均匀，尺寸为 30~40 nm，局部存在一定的团聚现象，团聚颗粒尺寸在 100 nm 左右。图 3(b)为样品 2 的晶格条纹像，晶面间距 d 为 0.335 nm，与 $\text{SnO}_2(1\ 1\ 0)$ 晶面间距相符。

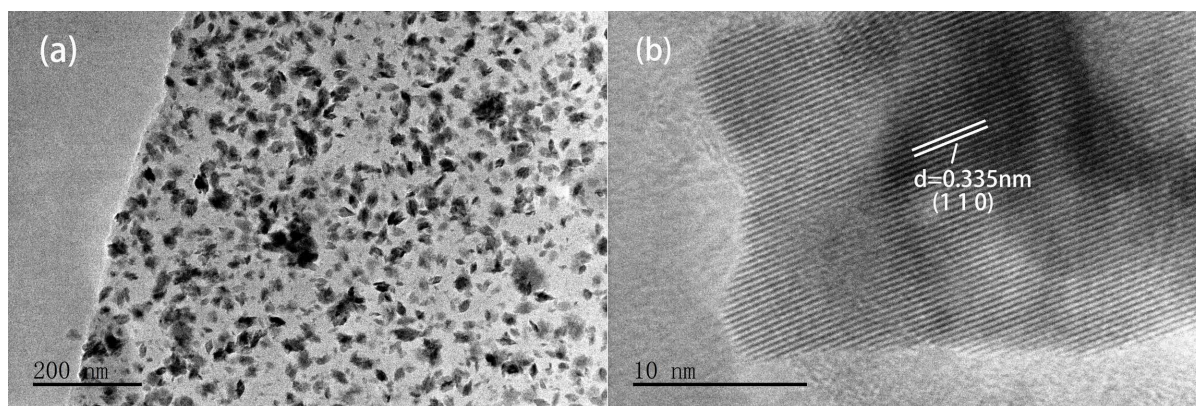


Figure 3. TEM image of sample 2

图 3. 样品 2 TEM 图像

3.3. 电化学性能分析

3.3.1. 首次充放电性能

图 4 是样品的首次充放电曲线。在 0.1C (100 mA/g, 1C = 1000 mA/g)的充放电电流密度下，样品 1、2、3 的首次放电比容量分别为 1099、1060 mAh/g 和 448 mAh/g，首次库伦效率分别为 54%、67%和 56%。在大约 0.75 V 处均具有一个倾斜的平台，这与 SnO_2 被还原为 Sn 以及 SEI 膜的形成是有关的，在储锂过程中的置换反应及 SEI 膜的产生需要消耗大量锂离子，从而使首次不可逆容量偏高。

3.3.2. 倍率性能

图 5 是样品 1、2、3 在 0.1C、0.5C、1C 和 2C 的电流密度下倍率性能测试结果。从图中可以看出，在 2C 时，样品 2 的脱锂比容量达到 108.1 mAh/g，明显高于样品 1 和 3 对应的比容量。在其他电流密度下充电时，样品 2 同样表现出更高的脱锂比容量，且在进过大电流的充放循环后，样品 2 在 0.1C 下的脱锂比容量仍然能够恢复到 545.3 mAh/g。这可能是由于样品 2 的三维孔洞结构为锂离子的脱嵌提供了更多的通道，增加了锂离子通量，从而使高倍率脱锂性能提高。

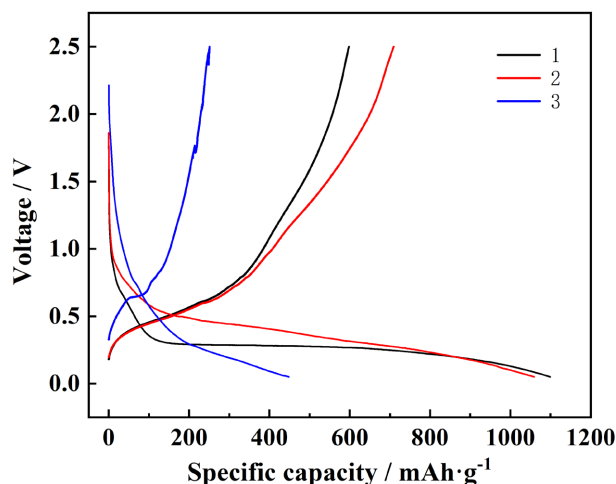


Figure 4. First charge/discharge curve of the samples

图 4. 首次充放电曲线

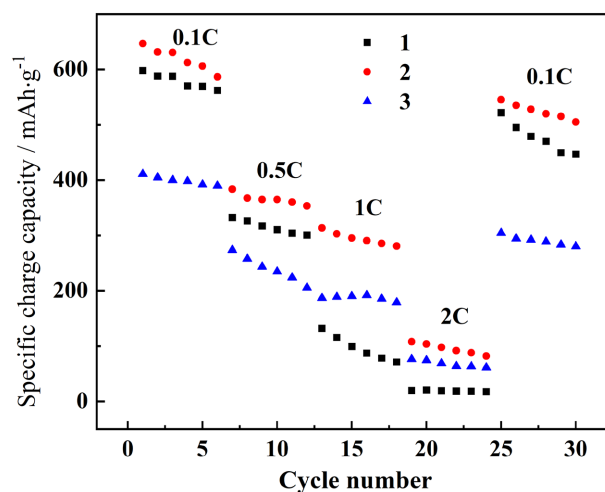


Figure 5. Rate performance of the samples

图 5. 样品倍率性能

3.3.3. 电化学循环性能

图 6 是样品 1、2、3 的循环性能曲线。在 1C 的电流密度下，样品 1、2、3 经过 35 次循环后，放电比容量分别从 99.6、314.1 和 137.9 mAh/g 迅速衰减到 83.5、263.0 和 66.5 mAh/g，对应容量保持率分别为 83.8%、83.6% 和 48.2%。样品 1 和 2 表现出较好的循环稳定性，而样品 3 循环性能变差，这主要是由于样品 3 中含有的 Sn 含量增加，储锂过程中的体积膨胀效应更加显著，导致活性成分在电化学循环中粉化与剥落现象严重所致。

3.3.4 循环伏安特性

图 7 是样品 1、2、3 的循环伏安曲线。扫描电压范围为 0.05 V~2.5 V，扫描速率为 2 mV/s。在阴极还原扫描过程中，三种样品在 0.8 V~1.0 V 处均存在较弱的还原峰，在 0.7 V~0.8 V 处也存在有较弱的还原峰。前者对应 SnO、SnO₂ 还原成 Sn，后者为 SEI 膜的形成过程，这个过程是造成不可逆容量损失的重要因素。0.6 V~0.05 V 出现一个显著的还原峰，对应 Sn 的合金化反应和碳基体储锂反应[14] [15]。阳极扫描显示，在 0.6 V~0.8 V 出现一个明显的氧化峰，对应 Li-Sn 系列合金的去合金化反应。从循环伏安曲

线所围成的面积表明, 样品 2 具有更大的充放电比容量, 这与恒电流充放电测试结果是一致的。

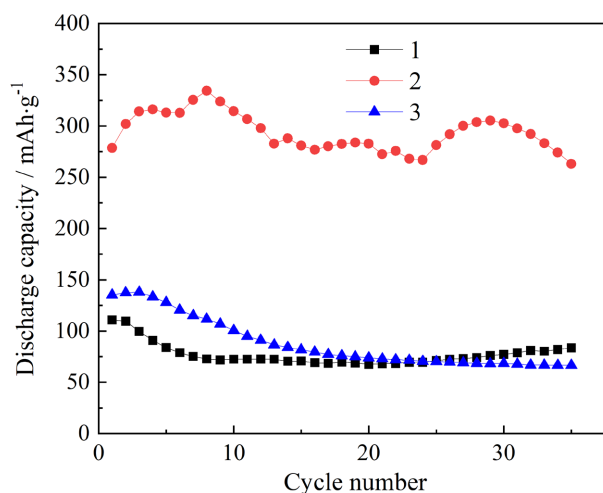


Figure 6. Cycle performance of the samples

图 6. 样品的循环性能

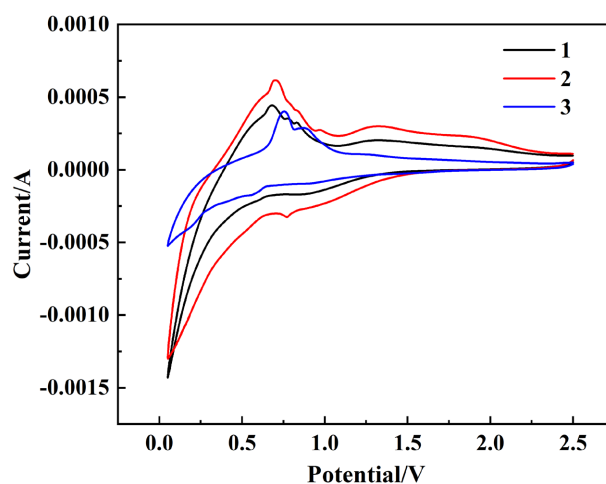


Figure 7. Cyclic voltammetric curves of the samples

图 7. 样品循环伏安曲线

4. 结论

本文利用配位反应法得到 Sn-MOF 前驱体, 再经过碳化处理制备了 Sn/SnO/SnO₂@C 复合材料。结果表明, 以 Sn-MOF 为前驱体制备的复合材料为结晶度较高的多相复合物, 包括 Sn、SnO、SnO₂ 及石墨碳。随着有机配体比例的增加, 复合材料中的孔隙结构增多, 锡含量逐渐增大。电化学性能测试表明, 具有多孔结构的 Sn/SnO/SnO₂@C 复合材料在 100 mA/g 的电流密度下, 放电比容量达到 1066 mAh/g, 在 1000 mA/g 电流密度下经过 35 圈电化学循环后的容量保持率为 83.6%。相较于样品 1 和 3, 由于具有更丰富的孔隙结构, 样品 2 的高倍率充放电性能更加突出, 在 2000 mA/g 电流密度下, 其脱锂比容量达到 108.1 mAh/g。

基金项目

宁夏自然科学基金项目(2020AAC03189)。

参考文献

- [1] Gao, C., Jiang, Z., Wang, P., Jensen, L.R., Zhang, Y. and Yue, Y. (2020) Optimized Assembling of MOF/SnO₂/Graphene Leads to Superior Anode for Lithium Ion Batteries. *Nano Energy*, **74**, Article ID: 104868. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104868>
- [2] Nam, H.G., Park, J.Y., Yuk, J.M. and Han, S.M. (2022) Phase Transformation Mechanism and Stress Evolution in Sn Anode. *Energy Storage Materials*, **45**, 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.11.034>
- [3] Li, B., Song, Y., Wang, Y., He, Z. and Gao, W. (2022) Yolk-Shell SnO₂@NxC Spheres with Controllable Void Space as High-Capacity and Cycle-Stable Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Materials & Design*, **219**, Article ID: 110745. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110745>
- [4] Li, B., Bi, R., Yang, M., Gao, W. and Wang, J. (2022) Coating Conductive Polypyrrole Layers on Multiple Shells of Hierarchical SnO₂ Spheres and Their Enhanced Cycling Stability as Lithium-Ion Battery Anode. *Applied Surface Science*, **586**, Article ID: 152836. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152836>
- [5] Xia, S.-B., Li, F.-S., Shen, X., Li, X., Cai, X.-L. and Liu, J.-J. (2019) Heterostructural SnO/SnO₂@C Composite Fabricated from Tin-Based Coordination Polymer as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Materials Letters*, **251**, 94-97. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.051>
- [6] Sun, P., Davis, J., Cao, L., Jiang, Z., Cook, J.B., Ning, H., Liu, J., Kim, S., Fan, F., Nuzzo, R.G. and Braun, P.V. (2019) High Capacity 3D Structured Tin-Based Electroplated Li-Ion Battery Anodes. *Energy Storage Materials*, **17**, 151-156. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.017>
- [7] Zhu, Z., Wang, S., Du, J., Jin, Q., Zhang, T., Cheng, F. and Chen, J. (2014) Ultrasmall Sn Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Porous Carbon as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano Letters*, **14**, 153-157. <https://doi.org/10.1021/nl403631h>
- [8] Ying, H., Zhang, S., Meng, Z., Sun, Z. and Han, W.-Q. (2017) Ultrasmall Sn Nanodots Embedded inside N-Doped Carbon Microcages as High-Performance Lithium and Sodium Ion Battery Anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 8334-8342. <https://doi.org/10.1039/C7TA01480E>
- [9] Moon, J., Hoang, T.D., Soo Park, S., Park, S., Rhee, D.Y., Lee, J., Han, S.A., Park, M.-S. and Kim, J.H. (2022) Intrinsic Electrochemical Activity of Ni in Ni₃Sn₄ Anode Accommodating High Capacity and Mechanical Stability for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **71**, 470-477. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.03.006>
- [10] Guan, D., Li, J., Gao, X. and Yuan, C. (2014) A Comparative Study of Enhanced Electrochemical Stability of Tin-Nickel Alloy Anode for High-Performance Lithium Ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **617**, 464-471. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.036>
- [11] Ye, X., Lin, Z., Liang, S., Huang, X., Qiu, X., Qiu, Y., Liu, X., Xie, D., Deng, H., Xiong, X. and Lin, Z. (2019) Up-cycling of Electroplating Sludge into Ultrafine Sn@C Nanorods with Highly Stable Lithium Storage Performance. *Nano Letters*, **19**, 1860-1866. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04944>
- [12] Xu, K., Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Yuan, A., Kong, L., Zhu, G. and Zhu, J. (2019) Bimetallic Metal-Organic Framework Derived Sn-Based Nanocomposites for High-Performance Lithium Storage. *Electrochimica Acta*, **323**, Article ID: 134855. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134855>
- [13] Tan, Q., Kong, Z., Chen, X., Zhang, L., Hu, X., Mu, M., Sun, H., Shao, X., Guan, X., Gao, M. and Xu, B. (2019) Synthesis of SnO₂/Graphene Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **485**, 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.225>
- [14] Hu, Y., Yang, Q.-R., Ma, J., Chou, S.-L., Zhu, M. and Li, Y. (2015) Sn/SnO₂@C Composite Nanofibers as Advanced Anode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **186**, 271-276. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.185>
- [15] Zeng, J., Peng, C., Wang, R., Liu, Y., Cao, C., Wang, X. and Liu, J. (2019) SnO@Amorphous TiO₂ Core-Shell Composite for Advanced Lithium Storage. *Ceramics International*, **45**, 19404-19408. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.193>