

SnS₂ 纳米花/石墨烯锂离子电池 负极材料合成及其电化学性能研究

郝文, 周鹏, 余昊霖, 文晓刚*

(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:以石墨烯为添加剂,利用一步水热法制备出石墨烯包覆三维花状 SnS₂ 纳米结构,制得的复合纳米材料由石墨烯和数十个纳米薄片组装而得的 SnS₂ 纳米花球构成。利用 XRD、SEM 等对材料的晶体结构和形貌进行表征,同时研究了其电化学性能。在 1 000 mA/g 的电流密度下循环 50 次后,SnS₂/石墨烯复合材料的可逆容量仍然可达 503.1 mAh/g,容量保持率高达 82%。

关键词:锂离子电池;负极材料;SnS₂;石墨烯;纳米花

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0103-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.022

Synthesis and electrochemical properties of SnS₂ nanoflower/graphene anode materials for Li ion battery

HAO Wen, ZHOU Peng, YU Hao-lin, WEN Xiao-gang*

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Graphene coated three-dimensional SnS₂ nanostructure is synthesized via one-step hydrothermal method, with graphene as additives. The as-synthesized composite nanomaterials consists of graphene and flower-like SnS₂ microspheres assembling with dozens of nanoflakes. XRD and SEM are used to characterize the crystal structure and morphology of the as-synthesized products. Their electrochemical properties are studied too. The reversible capacity of SnS₂/graphene composite materials remains 503.1 mAh·g⁻¹ with a capacity retention rate of 82% after 50 cycles at a current density of 1 000 mA·g⁻¹.

Key words: lithium ion battery; anode materials; SnS₂; graphene; nanoflower

锂离子电池具有能量密度高、平均输出电压高、自放电小、循环稳定性优越等优点^[1],广泛应用于手机、笔记本电脑和动力汽车等领域。目前,商业化的石墨类负极材料理论容量仅为 372 mAh/g^[2],已不能满足对未来高容量电池的需求。而金属硫化物 SnS₂ 负极材料理论比容量高达 645 mAh/g^[3-5],是一种潜在的可以替代碳材料的新型负极材料。但 Sn 和 Li 形成 Li_xSn 合金时,产生较大的体积膨胀(高达 200%以上),加之金属间相 Li_xSn 很脆,从而在充放电过程中会导致材料结构的崩塌和电极粉化,严重影响电极的循环稳定性^[4-6]。目前,研究者们采用各种手段来改善 SnS₂ 负极材料的性能。如 Wang 等^[2]通过掺入大半径的 Ce³⁺ 替代 Sn⁴⁺ 进入晶格,晶格的扩展给 Li⁺ 提供更多空间嵌入和脱出,增强锂离子的扩散,改善材料的循环性能,50 次循环之后,Ce 掺杂 SnS₂ 的容量仍然保持在 450.7 mAh/g。

Li 等^[7]通过超临界 CO₂ 还原负载 SnS₂ 纳米粒子的氧化石墨烯(GO)合成了 SnS₂ 纳米粒子/石墨烯(RGO)复合材料,有效地改善了材料的导电性能,30 次循环之后,容量仍然保持有 450.7 mAh/g。Yin 等^[8]一步水浴法成功制备出网络状 SnS₂ 材料,网络状 SnS₂ 具有较大的比表面积,使材料在充放电过程中能够接触更多电解液,为锂离子的嵌入和脱嵌提供更多的活动站点,有效地降低了材料的电化学阻抗,在循环 100 次之后,容量仍然保持在 401.3 mAh/g。

石墨烯是一种碳原子以 sp² 杂化轨道组成的六角型蜂巢晶格的二维碳纳米材料^[9-10],具有大的比表面积、优越的机械强度和柔韧性、稳定的化学性能和高的载流子迁移率。因此,石墨烯纳米片不仅可以充当电子传输的通道增强导电性^[9],还可以充当柔性基体缓冲锂离子嵌入和脱嵌过程中体积膨胀。笔者以石墨烯为添加剂,采用简单的一步水热法成

收稿日期:2018-04-04;修回日期:2018-06-08

基金项目:国家自然科学基金(51072124)

作者简介:郝文(1989-),男,硕士研究生,主要从事锂离子电池方面的研究,1013082034@qq.com;文晓刚(1972-),男,博士,教授,研究方向为纳米材料在能源领域的应用,通讯联系人,wenxg2001@163.com。

功合成了 SnS₂ 纳米花/石墨烯复合材料。将其用作锂离子电池负极材料,研究了其相应的电化学性能。

1 实验

1.1 实验药品

所有合成中使用的药品都是分析纯,未进行进一步纯化;石墨烯粉末(GP),德阳烯碳科技有限公司生产。

1.2 SnS₂ 及 SnS₂/石墨烯复合材料的制备

首先配制 40 mL 水和 30 mL 四氢呋喃的混合溶剂,加入 0.904 g 柠檬酸、0.03 g 石墨烯粉末,搅拌一段时间并超声分散均匀,继续加入摩尔比为 1:2 的五水二氯化锡(SnCl₂·5H₂O)和五水硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O),然后将所得的溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,密封之后置于 200℃ 的鼓风烘箱中反应 24 h,然后冷却至室温。分别用去离子水和无水乙醇洗涤样品数次,收集得到沉淀,干燥。最后将样品置于 450℃ 的管式炉中,在氮气的气氛中焙烧 3 h,获得 SnS₂/石墨烯复合材料(SnS₂/GP),收集得到的样品用于后续表征和性能测试。作为对比,在相同的条件下不加入石墨烯粉末制备纯 SnS₂ 样品。

1.3 纽扣式电池的封装

将活性材料、导电剂(乙炔黑)、粘合剂(PVDF)按照 8:1:1 的质量比混合,然后研磨均匀。转移到烧杯中,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),然后超声分散,得到一定黏度的浆液。将浆液均匀涂布在铜箔上,置于 80℃ 真空烘箱中干燥 12 h,压片,称重,转移到充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 纽扣电池。对电极是锂片,电解质采用 1 mol/L 的 LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1)混合溶液,隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard

2400)。

1.4 样品结构、形貌的表征

利用 Bruker D2 PHASER X 射线衍射仪对样品的结构和组成进行分析,使用 Cu 靶放射源(Kα λ = 0.154 18 nm),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA;利用 JEOLS-3400N 扫描电子显微镜(SEM)观察产物形貌。

1.5 电化学性能测试

在不同电流密度下,采用深圳新威电池性能测试系统(BT5-5 V/500 mA)进行充放电测试(电压范围 0.01~1.2 V);在 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)上进行循环伏安(CV)测试(扫描速度为 0.1 mV/s,扫描电压范围为 0.01~2.0 V)和电化学阻抗谱(EIS)测试(交流电池电位为 0.5 V,频率范围为 100 kHz~0.1 Hz)。所有测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌的分析

SnS₂ 和 SnS₂/GP 复合材料的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,纯 SnS₂ 样品所有衍射峰都与六方晶系的 Berndtite-2T 型的 SnS₂(JCPD 卡片号:23-0677,空间群:P-3m1)匹配很好,在 2θ 为 15、28.3、32.1、41.9、50.0、52.5、54.9、60.7、67.2° 处的衍射峰分别对应于 SnS₂ 的(0 0 1)、(1 0 0)、(1 0 1)、(1 0 2)、(1 1 0)、(1 1 1)、(1 0 3)、(2 0 1)、(2 0 1)晶面。所有衍射峰窄而尖锐,没有发现其他杂质峰,表明产物为结晶性良好的纯相 SnS₂。2 组 SnS₂/GP 复合材料除了有与纯相 SnS₂ 相对应的衍射峰外,在 26.5° 的位置出现新的衍射峰,这条衍射峰对应于石墨烯在(0 0 2)晶面的特征衍射峰^[11]。结果表明,复合材料由 SnS₂ 和石墨烯组成。

(上接第 102 页)

- [8] Motaung D E, Mhlongo G H, Nkosi S S, *et al.* Shape-selective dependence of room temperature ferromagnetism induced by hierarchical ZnO nanostructures [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(12): 8981-8995.
- [9] 梁建,何霞,董海亮,等. ZnO/ZnSe 复合纳米结构的制备及可见光光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(3): 455-460.
- [10] 何霞,刘海瑞,董海亮,等. ZnO/In₂O₃ 纳米异质结的合成及其光催化性能的研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(3): 264-268.
- [11] Kumaresan S, Vallalperuman K, Sathishkumar S, *et al.* Synthesis and systematic investigations of Al and Cu-doped ZnO nanoparticles

and its structural, optical and photo-catalytic properties [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, 28(13): 9199-9205.

- [12] 王芳,侯建华,马小华,等. 可见光响应 Fe 掺杂 ZnO/凹凸棒石复合材料的制备和光催化性能[J]. *化学试剂*, 2017, 39(1): 6-10.
- [13] 李沙沙,刘勇,吴刚,等. 稀土 La 离子掺杂 ZnO 复合材料的制备及光催化活性探讨[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 105-107.
- [14] 高晓明,代源,张裕,等. 球形 Bi₄Ti₃O₁₂ 制备及其可见光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(3): 455-462.
- [15] 牛风兴,付峰,高晓明,等. WO₃/Cu₂O 光催化剂的制备及其光催化降解苯酚的研究[J]. 2014, 31(2): 6-9 ■

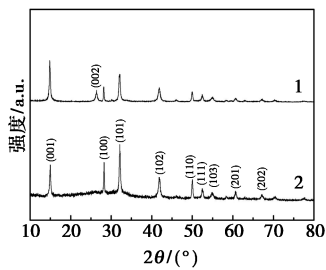
1—SnS₂/GP;2—SnS₂

图1 样品的XRD图谱

纯SnS₂样品及SnS₂/GP样品的SEM图如图2所示。由图2(a)、图2(b)可以看出,数十个纳米片相互交错,自组装成纳米花状形貌。每个纳米花的平均尺寸为1.5~2 μm之间。组成纳米花状的纳米片的厚度为80 nm左右。从图2(c)中可以观察到褶皱起伏的膜状结构,这是石墨烯的典型特征。一部分SnS₂纳米花均匀地生长在石墨烯表面,一部分被包覆在石墨烯层之间。由图2(d)可以看出,SnS₂纳米花的平均尺寸在2~2.5 μm之间,而组成的纳米片的厚度为20 nm左右。复合材料中SnS₂的厚度明显变薄,这是因为水热法合成的SnS₂具有典型的片状结构,纳米片的上下表面为(±001)晶面^[12],而石墨烯的加入为SnS₂成核和生长提供模板,在一定程度上抑制了SnS₂在C轴方向的生长,减少了SnS₂层的堆积^[12],所以,SnS₂纳米片的厚度变薄。更多的片相互交错生长成玫瑰花状的SnS₂,这种片花状的形貌拥有比较大的比表面积,可以增大材料与电解液的接触面积,缩短Li⁺的扩散路径^[8]。

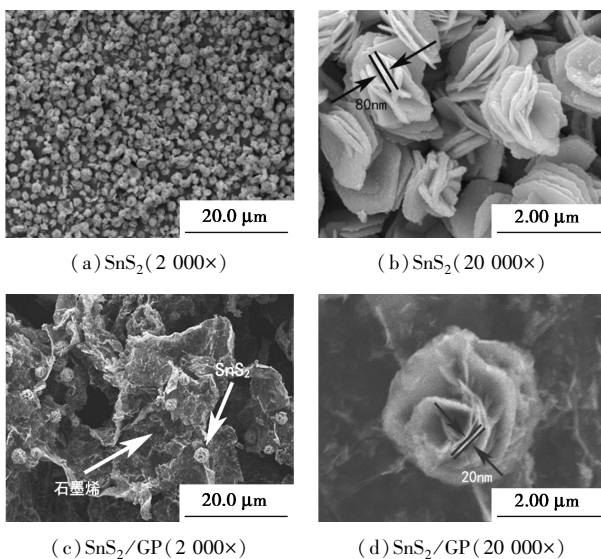
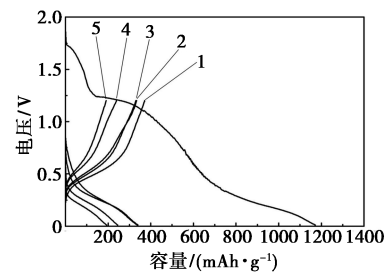
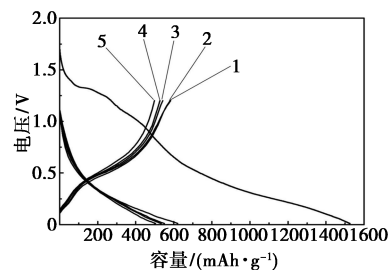
(a) SnS₂(2 000×)(b) SnS₂(20 000×)(c) SnS₂/GP(2 000×)(d) SnS₂/GP(20 000×)

图2 样品的SEM图

2.2 电化学性能分析

纯SnS₂和SnS₂/GP样品的充放电曲线如图3

所示。测定时电流密度为1 000 mA/g,电化学窗口设定在0.01~1.2 V之间。由图3(a)、图3(b)可以看出,纯SnS₂首次放电容量和首次充电容量分别为1 171.5、371.19 mAh/g,首次库伦效率(CE)仅为31%。SnS₂/GP样品首次放电容量和首次充电容量分别为1 525.34、582.7 mAh/g,首次库伦效率(CE)为38%。首次大的不可逆容量是因为嵌入Li的Li_xSnS₂不可逆地分解形成Sn和非晶态的Li₂S,以及电解液组分的分解和电极表面的固体电解质(SEI)膜的生长等因素的影响^[9]。第2次循环后,纯SnS₂和SnS₂/GP样品的放电容量分别为340.9、619.9 mAh/g,充电容量分别为330.3、579.4 mAh/g。与纯SnS₂相比,复合材料具有更高的容量。

(a) SnS₂(b) SnS₂/GP

1—第1次;2—第2次;3—第10次;4—第30次;5—第50次

图3 充放电曲线

纯SnS₂和SnS₂/GP电极在1 000 mA/g的电流密度下的循环性能如图4(a)所示。由图4(a)可以看出,50次循环后纯SnS₂和SnS₂/GP的放电容量分别为190.9、503.1 mAh/g,可逆容量保持率分别为55%和82%。纯SnS₂和SnS₂/GP电极在不同电流密度下的倍率性能如图4(b)所示。在电流密度为200、500、1 000、2 000 mA/g和5 000 mA/g的情况下分别循环10次后,纯SnS₂电极的放电容量分别为310.2、234.2、98.4、15.0、2.8 mAh/g,SnS₂/GP电极的放电容量分别为601.1、512.0、437.1、397.0、326.1 mAh/g。当电流密度从5 000 mA/g回到200 mA/g时,纯SnS₂和SnS₂/GP电极的放电容量分别恢复到182.3、560.3 mAh/g,容量保持率分

别为 58% 和 93%。

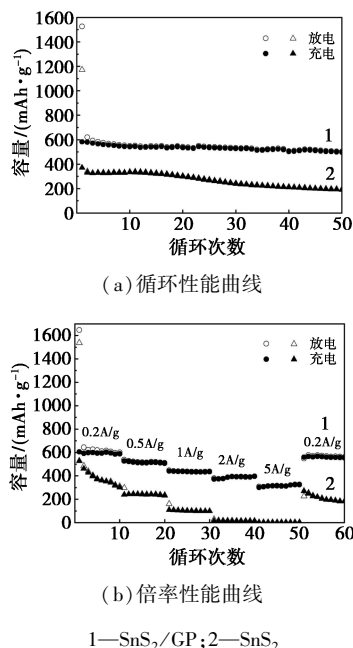


图 4 SnS₂ 和 SnS₂/GP 电极的循环性能曲线和倍率性能曲线

2 种电极的电化学循环伏安曲线如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, 纯 SnS₂ 在初始还原扫描过程中, 在 1.69、0.88、0.01~0.5 V (约 0.06 V) 的位置出现 3 个还原峰, 1.69 V 还原峰对应于锂离子在没有相分解的情况下嵌入 SnS₂ 层中 (SnS₂+xLi⁺+xe⁻→Li_xSnS₂), 0.88 V 还原峰对应于 Li_xSnS₂ 转化为 Sn 和 Li₂S 的过程 (Li_xSnS₂+(4-x)Li⁺+(4-x)e⁻→Sn+2Li₂S) 及固体电解质 (SEI) 膜的形成, 0.01~0.5 V 还原峰可归于 Sn 和 Li 可逆的合金化反应 (Sn+xLi⁺+xe⁻⇌Li_xSn (0≤x≤4.4))^[13-14]。纯 SnS₂ 的初始氧化出现在 0.5~0.7 V 之间, 这对应于 Li_xSn 的去合金化^[15]。在随后的循环中, 0.01~0.5 V 之间的还原峰和 0.5~0.7 V 之间的氧化峰处分别进行着合金化和去合金化过程。由图 5(b) 可以看出, 添加了石墨烯的 SnS₂/GP 样品的初始还原峰出现在 1.2、1.1、0.45 V 和 0.01~0.4 V 之间。1.2、1.1 V 和 0.45 V 的还原峰归功于 SnS₂ 转化为 Sn 和 Li₂S 和固体电解质 SEI 膜的形成^[9,15]。0.01~0.4 V 之间的还原峰对应于 Sn 和 Li 合金化反应和 Li⁺ 嵌入石墨烯纳米片中^[9]。在合金化过程中, 部分锂离子被消耗, 同时导致应变的发生, 这有助于抑制体积膨胀^[16]。SnS₂/GP 电极的初始氧化峰出现在 0.01~0.2 V、0.5~0.7 V 和 1.25 V 处。氧化峰对应着脱嵌锂过程, 0.01~0.2 V 之间的氧化峰归因于锂

离子从石墨烯纳米片中脱嵌^[17], 0.5~0.7 V 的氧化峰对应着去合金化过程, 1.25 V 处的宽峰归功于部分 Li_xS 可逆的形成 LiSnS₂^[16]。

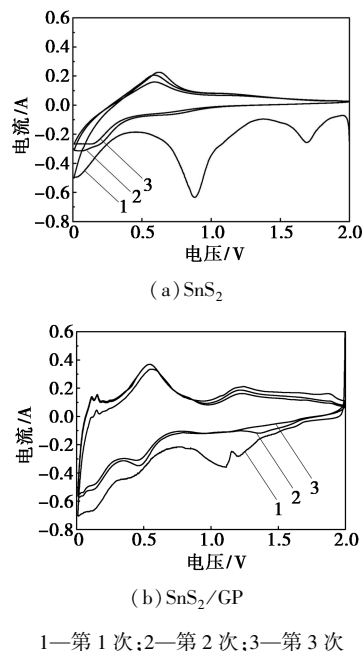


图 5 SnS₂ 和 SnS₂/GP 电极的循环伏安曲线

SnS₂ 和 SnS₂/GP 电极的电化学阻抗谱 (EIS) 和相应的等效电路图如图 6 所示。2 个电极的 EIS 图均由高频区的半圆和低频区的倾斜直线组成。高频范围的交点表示材料界面处的电解质电阻 (R_s)^[18], 高频区的半圆归因于界面处的电极接触电阻 (R_f)^[19-20]。半圆的另一部分归因于电荷转移电阻 (R_{ct})^[2]。低频范围内的倾斜线来源于与锂离子扩散过程相对应的 Warburg 阻抗 (Z_w)^[21]。拟合的阻抗参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出, SnS₂/GP

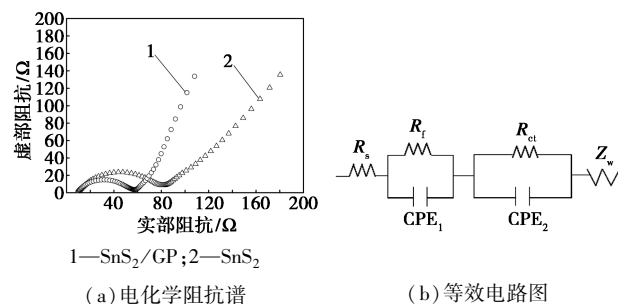


图 6 SnS₂ 和 SnS₂/GP 电极的电化学阻抗谱和等效电路图

表 1 根据 SnS₂ 和 SnS₂/GP 电极模拟的等效电路图得出的阻抗参数

电极	R _s /Ω	R _f /Ω	R _{ct} /Ω
SnS ₂	11.18	25.60	33.87
SnS ₂ /GP	10.60	20.50	19.80

复合材料电极电荷转移电阻(R_{ct})要比纯的 SnS₂ 电极小,表明 SnS₂/GP 复合材料具有较高的电子电导率^[22]。同时,电荷转移电阻(R_{ct})与电极和电解液之间的反应密切相关,较小的电荷转移电阻(R_{ct})提供了较快的 Li⁺ 传输速率^[14]。另外,与锂离子扩散过程相对应的 Warburg 阻抗(Z_w)的斜率增加,这也表明 SnS₂/GP 复合材料具有较快的 Li⁺ 扩散速率^[22]。添加石墨烯之后,复合材料具有更快的电荷转移速率,更高的锂离子迁移速率,导致高的可逆容量和良好的倍率性能。相比于纯 SnS₂ 材料,SnS₂/GP 复合材料有效地提升了材料的电化学性能。

3 结论

采用简单的一步水热法合成了石墨烯复合三维花状 SnS₂ 纳米结构,这些三维花状 SnS₂ 纳米结构由数十个纳米片组装而成,生长在石墨烯的层状网络之间。SnS₂/GP 复合材料具有较好的循环性能和倍率性能。

(1) SnS₂ 纳米花和石墨烯纳米片相互连接形成 3D 网络状结构,使石墨烯有效地包覆住 SnS₂ 纳米花,而石墨烯优异的柔韧性能有效地缓冲 SnS₂ 负极材料在充放电过程中的体积膨胀,提高了材料的循环性能。

(2) 添加石墨烯很大程度上提高了材料的电子电导率,电子能够通过石墨烯片层快速传递,能有效地提高材料的倍率性能。

参考文献

- [1] 吴宇平. 锂离子电池—应用与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 9-10.
- [2] Wang Q F, Huang Y, Miao J, *et al.* Synthesis and electrochemical characterizations of Ce doped SnS₂ anode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 120-130.
- [3] Guan D S, Li J Y, Gao X F, *et al.* Growth characteristics and influencing factors of 3D hierarchical flower-like SnS₂ nanostructures and their superior lithium-ion intercalation performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 190-197.
- [4] Guan D S, Li J Y, Gao X F, *et al.* Carbon nanotube-assisted growth of single-/multilayer SnS₂ and SnO₂ nanoflakes for high performance lithium storage[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(72): 58514-58521.
- [5] Guan D S, Ma L L, Pan D Q, *et al.* Atomic layer deposition of alumina coatings onto SnS₂ for lithium-ion battery applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 242: 117-124.
- [6] Kim H S, Chung Y H, Kang S H, *et al.* Electrochemical behavior of carbon-coated SnS₂ for use as the anode in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(13): 3606-3610.
- [7] Li K Y, Yan S C, Li Z X, *et al.* Preparation and lithium ion batteries properties of SnS₂ nanoparticle/reduced graphene oxide nanosheet nanocomposites using supercritical carbon dioxide[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217: 138-143.
- [8] Yin L X, Chai S M, Huang J F, *et al.* Preparation and enhanced lithium-ion storage performance of 3D network-like SnS₂ anode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 1006-1013.
- [9] Jiang X, Yang X L, Zhu Y H, *et al.* In situ assembly of graphene sheets-supported SnS₂ nanoplates into 3D macroporous aerogels for high-performance lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237: 178-186.
- [10] Huang X, Qi X Y, Boey F, *et al.* Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [11] 田爱华, 魏伟, 申琦, 等. SnS₂ 纳米花/石墨烯纳米复合物的一步法合成及其增强的锂离子存储性能[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(8): 1621-1627.
- [12] 马琳, 叶剑波, 黄国创, 等. SnS₂-SnO₂/石墨烯复合材料的合成及其电化学储锂性能的研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(1): 8-14.
- [13] Chen Q, Lu F Q, Xia Y, *et al.* Interlayer expansion of few-layered Mo-doped SnS₂ nanosheets grown on carbon cloth with excellent lithium storage performance for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(8): 4075-4083.
- [14] Wu K, Wu C J, Tseng C M, *et al.* Structure-mediated electrochemical performance of SnS₂ anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 66: 292-300.
- [15] Kim T J, Kim C, Son D, *et al.* Novel SnS₂-nanosheet anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(2): 529-535.
- [16] Yin L X, Chai S M, Ma J Z, *et al.* Effects of binders on electrochemical properties of the SnS₂ nanostructured anode of the lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 828-834.
- [17] 林健, 崔永福, 孙俊才, 等. SnS₂/GCP(石墨烯复合粉末)微米复合材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(1): 33-42.
- [18] Wang J J, Luo C, Mao J F, *et al.* Solid-state fabrication of SnS₂/C nanospheres for high-performance sodium ion battery anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11476-11481.
- [19] Chang K, Wang Z, Huang G C, *et al.* Few-layer SnS₂/graphene hybrid with exceptional electrochemical performance as lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 259-266.
- [20] Chen X F, Huang Y, Zhang K C, *et al.* Synthesis and high-performance of carbonaceous polypyrrole nanotubes coated with SnS₂ nanosheets anode materials for lithium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 470-479.
- [21] Li X L, Chu L B, Wang Y Y, *et al.* Anchoring function for polysulfide ions of ultrasmall SnS₂ in hollow carbon nanospheres for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2016, 205: 46-54.
- [22] Balogun M S, Qiu W T, Jian J H, *et al.* Vanadium nitride nanowire supported SnS₂ nanosheets with high reversible capacity as anode material for lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 23205-23215. ■