

CNT@SnO₂@C 纳米复合物的制备及其储锂性能

邱立峰,张无迪,张朝峰*

(合肥工业大学化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:为改善锂离子电池负极循环性能,提高其安全性和稳定性,制备了氧化锡-碳锂离子电池负极材料。以有机聚合物碳纳米管(PNT)为前驱物骨架、沸石咪唑骨架材料-8(ZIF-8)为碳基修饰材料、纳米片状氧化锡为主体材料,合成出一种 CNT@SnO₂@C 纳米复合物,该材料的比表面积为 125.6 m²/g。在作为锂离子电池负极材料应用时,2 A/g 电流密度下循环 600 次,容量依然可以保持在 878 mAh/g,具备优异的高比容量和持久的循环性能。

关键词:锂离子电池;负极材料;纳米材料;氧化锡

中图分类号:R155

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.029

Study on CNT@SnO₂@C nanocomposite for highly reversible lithium storage

QIU Li-feng, ZHANG Wu-di, ZHANG Chao-feng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: CNT@SnO₂@C nanocomposite for anode of lithium ion battery is synthesized by using polymer carbon nanotubes (PNT) as the carbon skeleton of precursor, ZIF-8 (Zeolitic imidazolate framework-8) as the carbon-based modifying material, tin oxide nanosheets as the main active material. CNT@SnO₂@C sample owns a high surface area (125.6 m²·g⁻¹) and high electric conductivity. When it is used as anode material for lithium ion battery, the sample shows excellent high specific capacity and long cycling performance. The composite can deliver a high reversible specific capacity of 878 mA·h·g⁻¹ after 600 cycles at a current rate of 2 A·g⁻¹.

Key words: lithium ion battery; anode materials; nano materials; tin oxide

锂离子电池由于高的能量密度、持久的循环寿命以及无记忆效应等优势而成为目前主要的储能器件^[1]。SnO₂ 由于价格低廉、环境友好被认为是一种很有前途的锂离子电池负极材料,其理论容量约为 780 mAh/g,远高于目前广泛使用的石墨负极材料(约 370 mAh/g)^[2]。然而,尽管 SnO₂ 具有十分高的理论容量,但该材料在充电放电的过程中会伴随着巨大的体积膨胀,导致电极在循环过程中性能显著降低。而经过数次衰减之后,SnO₂ 便会彻底粉碎,从而使得电极完全没有任何作用。

因此,研究者们提出了很多方案来有效抑制 SnO₂ 的体积膨胀问题。其中运用最多的方法就是从纳米级别上对 SnO₂ 进行修饰。如 Kang 等^[3] 合成出多层介孔状的 SnO₂ 纳米颗粒并应用于锂离子电池负极材料中,这种介孔的结构可以有效地缓冲电极材料在充放电过程中的体积变化。另外,一维

的氧化锡纳米棒^[4]、纳米线^[5]和纳米管^[6]以及二维的纳米片^[7]在锂离子的可逆反应过程中也能更好地适应体积的变化。另外,由于这种材料具备较大的比表面积,所以在电极反应中具有更大的接触面积和更高的反应效率。另一方面,还有一种方案使用无定型碳作为物理支撑,可以有效抵消材料的磨损。同时,碳的加入能够明显地增加复合材料的导电性^[8]。

鉴于此,笔者设计了一种以碳纳米管为支架,片状氧化锡为主体材料,正多面体 ZIF-8 碳化颗粒置于最外层保护的多层纳米复合材料作为锂离子电池负极^[9]。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

氯甲基苯乙烯(C₉H₉Cl)、二乙烯基苯(C₁₀H₁₀)、

收稿日期:2019-02-25;修回日期:2019-10-13

基金项目:绿色高分子材料安徽省重点实验室项目(kf-201803);国家自然科学基金面上项目(51872071)

作者简介:邱立峰(1993-),男,硕士研究生,研究方向为纳米材料合成及锂离子电池正负极材料的应用,626183369@qq.com;张朝峰(1979-),男,博士,教授,研究方向为能源存储材料以及纳米材料合成制备,通讯联系人,czhang@hfut.edu.cn。

三氟化硼乙醚 ($C_4H_{10}BF_3O$)、巯基乙醇 ($C_2H_4O_2S$)，阿拉丁公司生产。正庚烷、浓硫酸、氯化亚锡、尿素、盐酸、六水硝酸锌、二甲基咪唑、甲醇、无水乙醇，国药集团化学试剂有限公司生产；所有试剂未做任何处理直接使用。

1.2 仪器

利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, ZEISS SU8020 型) 与透射电子显微镜 (TEM, Hitechi HT-7700 型) 观察制备样品的结构和形貌。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 在 40 kV 的电压和 40 mA 的电流下对产物的晶体结构进行表征 (XPert PRO MPD、铜 $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5406$)。利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测定材料的比表面积。利用 Micromeritics Autosorb-iQ 分析仪在 77 k 下对 N_2 进行吸附-解吸。热重分析 (METTLER TOLEDO; TGA/DSC 3+) 条件为空气流下以 $10^\circ C/min$ 的升温速率从室温升到 $800^\circ C$ 。利用微型拉曼光谱仪 (HORIBA JOBIN YVON; LabRAM HR Evolution) 测试材料的拉曼光谱。

2 实验方法

2.1 复合材料的合成

2.1.1 聚合碳纳米管的合成

将 3 g 氯甲基苯乙烯 (VBC) 和 1 g 二乙烯基苯 (DVB) 溶入到 100 g 正庚烷中, 加入 100 mg 三氟化硼乙醚溶液作为引发剂, 得到竹节状有机聚合物前驱体^[10]; 将竹节状有机聚合物前驱体中加入浓硫酸使其磺化, 然后在氩气氛围下 $800^\circ C$ 煅烧, 得竹节状碳纳米管, 记为 CNT^[11]。

2.1.2 氧化锡包覆碳纳米管的合成

取所得 CNT 5 mg, 溶于 40 mL 去离子水中, 依次分别加入 10 μL 巯基乙醇 (TGA)、80 mg $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、0.5 g 尿素、0.5 mL 浓盐酸 (质量分数为 37%), 然后将此溶液倒入 50 mL 聚四氟乙烯内衬中, 放入高压反应釜内, 在 $120^\circ C$ 下加热 8 h^[2]。即可得到一种氧化锡包覆聚合碳纳米管的复合材料, 记为 CNT@ SnO_2 。

2.1.3 多层管状 CNT@ SnO_2 @C 纳米复合物的合成

将上述步骤得到的复合材料溶于含有 1.63 g 二甲基咪唑的 50 mL 甲醇溶液, 加入含有 0.74 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的 50 mL 甲醇溶液, 室温下搅拌 2 h, 即可得到一种 ZIF-8/ SnO_2 碳纳米管的多层纳米复合材料^[12]。再将此材料在氩气环境中 $600^\circ C$

煅烧 2 h, 则最外层的 ZIF-8 形成一种锌和碳的混合物, 研究表明, 该混合物中的锌元素主要以锌单质的形式存在, 少量以氧化锌的形式存在^[13]。将该产物在 pH=2 的稀盐酸中充分浸泡 24 h, 基本上能去除该混合物中的锌单质和氧化锌, 最终得到多层管状 CNT@ SnO_2 @C 纳米复合物。

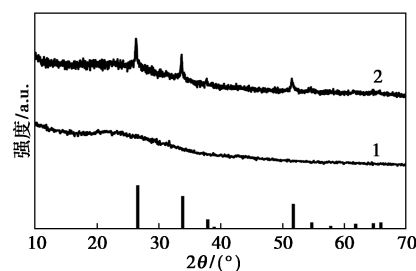
2.2 电化学测试

将上述所得复合材料与科琴碳黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比为 7:2:1 混合, 并加入 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 研磨均匀, 得到一种均匀的糊状液体, 涂抹在铜箔上, 在 $60^\circ C$ 真空烘箱中干燥 24 h。待完全干燥后作为电极片使用。将电极片、2030 电池壳、玻璃纤维隔膜、锂片、电解液全部放在充满氩气氛围的手套箱里, 在氧质量分数和水质量分数均小于 $0.1 \mu g/g$ 的环境中组装电池, 锂片作为参比电极, 电解液使用溶剂体积比为 EC (碳酸乙烯酯): DMC (碳酸二甲酯) = 1:1 的 1 mol/L 的 $LiPF_6$ 溶液。电池的测试在蓝电测试系统上进行, 使用恒电流充放电的方式进行循环, 其中电压测试范围为 0.01 ~ 3 V。

3 结果与分析

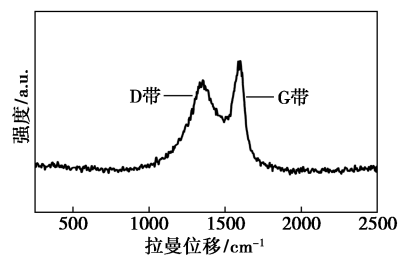
3.1 材料表征

复合材料的 XRD 和拉曼谱图如图 1 所示。



1—CNT; 2—CNT@ SnO_2 @C

(a) XRD 谱图



(b) 拉曼谱图

图 1 复合材料的 XRD 和拉曼谱图

由图 1(a) 可以看出, CNT@ SnO_2 @C 在 26.6° 、 33.9° 、 37.9° 处有 3 个较为明显的特征峰出现, 这与

SnO₂ 的 XRD 标准比对卡 JCPDS NO. 41-1445 完全一致^[14]。证明该化学反应中生成的主要产物括 SnO₂。由图 1(b)中可以看出,在 1 344 cm⁻¹(D 带)和 1 589 cm⁻¹(G 带)处是碳的 2 个特征峰,分别对应碳的内部缺陷和无序度^[15],D 带与 G 带的强度比为 0.88,证明该复合物中的碳石墨化程度较高,这种碳有利于提高复合物的导电性,从而提高电化学性能^[16]。

对各材料做扫描与透射电镜分析,结果见图 2。

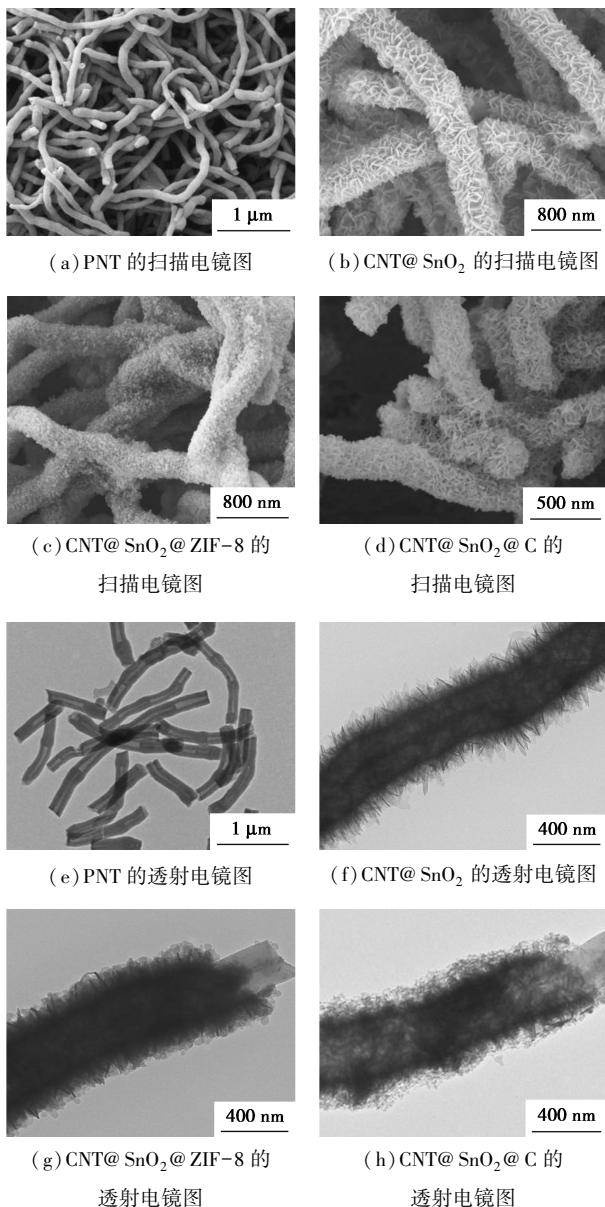
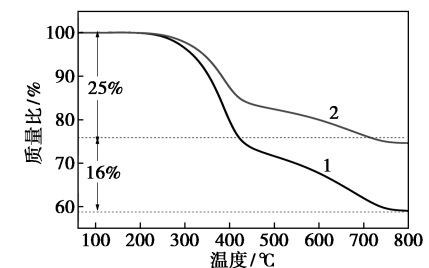


图 2 材料的扫描与透射电镜图

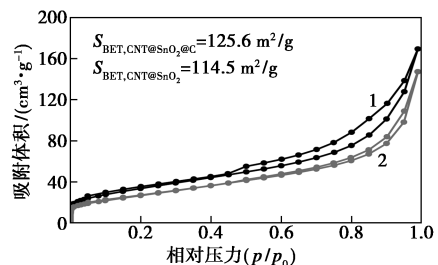
由图 2(a)和图 2(e)可以看出,这种聚合物碳纳米管的直径约为 200 nm,且所有的形貌十分均匀一致。从透射电镜图中可以看出其形状类似于竹节,这种特殊的形貌与传统的碳纳米管相比,除了能

够增加复合材料的导电性之外,在结构上也具有更稳定的优势。从图 2(b)和图 2(f)中可以看出,在 CNT 的表面非常均匀地包覆一层氧化锡纳米片,且经过包覆后的材料直径约为 400 nm,说明表面氧化锡厚度约为 200 nm。从图 2(c)中可以看出,无数细小的 ZIF-8 颗粒均匀地散落在氧化锡的片与片之间,这样的结构特点可以有效地保护氧化锡在电池反应中的体积膨胀。由图 2(g)中可以看出,这种细小的 ZIF-8 颗粒直径约为 10~15 nm。颗粒越小越能够更好地起到缓冲作用,而且可以增加复合材料的比表面积,从而提高电池中的电化学性能。从图 2(d)和图 2(h)中可以看出,在经过碳化和酸洗两步反应之后,该复合物依然保持其初始的形貌。

图 3 为 CNT@SnO₂@C 和 CNT@SnO₂ 的热重分析图及氮气吸脱附曲线。



(a) 热重分析图



(b) 氮气吸脱附曲线

1—CNT@SnO₂; 2—CNT@SnO₂@C

图 3 CNT@SnO₂@C 和 CNT@SnO₂ 的热重分析图及氮气吸脱附曲线

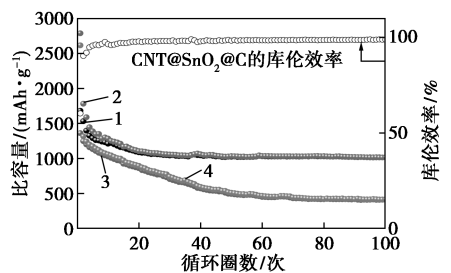
从图 3(a)中可以看出,通过热重分析可以计算出复合材料中各种成分所占的比例。由于测试条件为在空气氛围下从室温以 10°C/min 上升至 800°C,因此,在加热的过程中,复合材料会由于碳被氧化而质量减小,被减小的部分则为 CNT 的质量。在 CNT@SnO₂ 中 CNT 的质量分数为 25%,SnO₂ 的质量分数为 75%。同样,CNT 和最外层碳的质量和占 CNT@SnO₂@C 复合物质量的 41%。

由图 3(b)并经计算可得,CNT@SnO₂ 的比表面积为 114.5 m²/g,CNT@SnO₂@C 的比表面积为

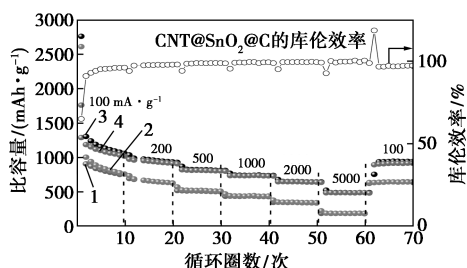
125.6 m²/g,这是由于 ZIF-8 在经过碳化酸洗之后,形成许多微孔结构,使得复合材料的比表面积增大。在电池材料中,材料的比表面积越大,与离子接触面积越大,电化学反应活性越高,从而使得电池的性能越强^[17]。

3.2 电化学性能

CNT@SnO₂ 和 CNT@SnO₂@C 两种复合物的电化学性能图如图 4 所示。



(a) 在 100 mA/g 电流密度下的循环图



(b) 倍率性能

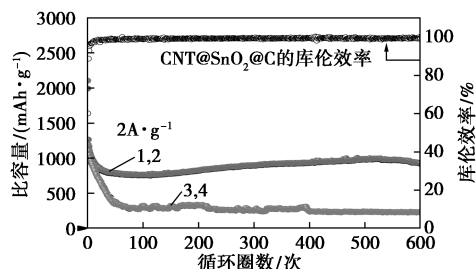
1—CNT@SnO₂@C 充电;2—CNT@SnO₂@C 放电;
3—CNT@SnO₂ 充电;4—CNT@SnO₂ 放电

图 4 CNT@SnO₂ 和 CNT@SnO₂@C 复合材料的电化学性能

从图 4(a)中可以看出,CNT@SnO₂ 首圈放电容量为 2 610 mAh/g,首圈充电容量为 1 290 mAh/g,对应首圈库伦效率为 49%。而 CNT@SnO₂@C 首圈放电和充电容量分别为 2 760 mAh/g 和 1 760 mAh/g,首圈库伦效率达到 64%,而且在经过 100 次循环之后电池容量依然可以保持在 1 014 mAh/g。然而 CNT@SnO₂ 电极在充放电过程中容量却一直衰减,在 100 次循环之后电池的容量仅保留至 408 mAh/g。这正是由于以 ZIF-8 为基础形成的碳颗粒包覆在片状的氧化锡之间而起到的保护作用。在电池的放电充电过程中,锂离子连续地与 SnO₂ 反应,体积变化极易导致材料结构改变,而颗粒状的碳的包覆可以很有效地缓冲 SnO₂ 的体积变化,从而使得氧化锡在经历多次循环之后依然能够保持稳定的结构,从而持续发挥出其优异的电化学性能。由图 4(b)可以看出,在电流密度分别为 100、200、500、1 000、

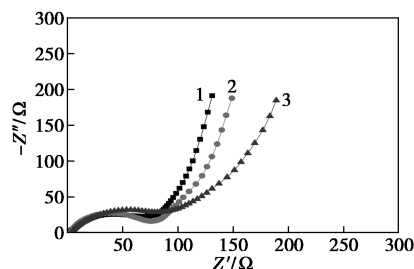
2 000、5 000 mA/g 时,CNT@SnO₂@C 电极的充电容量分别达到 1 186、973、819、735、646、485 mAh/g;当电流密度减小至 100 mA/g 时,该电极的容量也可以立刻恢复到 893 mAh/g。然而,不包覆碳颗粒的 CNT@SnO₂ 电极在 100、200、500、1 000、2 000、5 000 mA/g 的电流密度下循环时容量仅为 1 004、689、528、443、351、190 mAh/g;而且当电流密度回到 100 mA/g 时,电极的容量也仅仅恢复到 636 mAh/g。说明 CNT@SnO₂@C 复合材料具有更加优异的倍率性能。

为了证明材料的更持久循环性能,将 2 种电极材料分别在 2 A/g 的电流密度下进行充放电循环,结果如图 5 所示。



1—CNT@SnO₂@C 充电;2—CNT@SnO₂@C 放电;
3—CNT@SnO₂ 充电;4—CNT@SnO₂ 放电

(a) 2 A/g 电流密度下的循环



1—CNT@SnO₂@C 初始;2—CNT@SnO₂@C 循环 100 圈;
3—CNT@SnO₂ 初始

(b) 电化学阻抗谱图

图 5 复合材料的电化学性能

由图 5(a)可以看出,CNT@SnO₂@C 电极首圈的充电容量为 1 195 mAh/g,首圈库伦效率为 60%,在经历 600 次循环之后,该电极的质量比容量依然可以保持在 878 mAh/g,平均每一圈循环衰减 0.04%。然而 CNT@SnO₂ 电极在经历 600 次循环之后,电池的容量衰减至 230 mAh/g,证明未经过碳颗粒包覆在氧化锡的表面的材料作为锂离子电池负极使用时,电池的容量和循环稳定性都与经过修饰包覆的材料相差甚远。

由图 5(b)可以看出,高频区域的半圆部分代表

着电极-电解液上的界面反应,反映了固体电解质膜的阻抗和电荷转移的阻抗^[18]。CNT@SnO₂@C 电极的半圆半径低于 CNT@SnO₂ 电极的半圆半径,从而证明最外层碳的修饰作用很明显增加了复合材料导电性,从而使其具备更高的电化学活性和电池性能。同时,在循环 100 圈之后的半圆半径也几乎没有变化,证明该材料作为锂离子电池负极使用时,表面包覆的碳颗粒可以非常有效地稳定该材料的性能与结构。

4 结论

设计合成出一种多层的 CNT@SnO₂@C 纳米复合材料,充分发挥出碳纳米管和 SnO₂ 的优势,利用碳颗粒对 SnO₂ 表面进行包覆修饰,有效地解决了 SnO₂ 在充放电过程中的体积膨胀问题。该材料作为锂离子电池负极材料使用时,100 mA/g 的电流密度下循环 100 圈容量保持在 1 014 mAh/g,2 A/g 的电流密度下循环 600 圈容量保持在 878 mAh/g。而且电化学阻抗较小,这种性能远远优于目前商业广泛使用的石墨碳材料^[19],也普遍高于许多其他形式的 SnO₂ 纳米材料^[20-21]。因此,该材料有望成为下一代商业化锂离子电池负极材料。

参考文献

- [1] Zhang Z, Wang Z L, Lu X. Multishelled Si@Cu microparticles supported on 3D Cu current collectors for stable and binder-free anodes of lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3587-3599.
- [2] Zhang L, Zhang G, Wu H B, et al. Hierarchical tubular structures constructed by carbon-coated SnO₂ nanoplates for highly reversible lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2589-2593.
- [3] Cho J S, Kang Y C. Nanofibers comprising Yolk-Shell Sn@void@SnO/SnO₂ and hollow SnO/SnO₂ and SnO₂ nanospheres via the Kirkendall diffusion effect and their electrochemical properties[J]. *Small*, 2015, 11(36): 4673-4681.
- [4] Li H, Su Q, Kang J, et al. Porous SnO₂ hollow microspheres as anodes for high-performance lithium ion battery[J]. *Materials Letters*, 2018, 217: 276-280.
- [5] Wang Q, Xu J, Shen G, et al. Large-scale carbon framework microbelts anchoring ultrafine SnO₂ nanoparticles with enhanced lithium storage properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 879-887.
- [6] Sun L, Si H, Zhang Y, et al. Sn-SnO₂ hybrid nanoclusters embedded in carbon nanotubes with enhanced electrochemical performance for advanced lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 415: 126-135.
- [7] Tran Hong H, Bui Dai P, Kang F, et al. SnO₂/TiO₂ nanotube heterojunction: The first investigation of NO degradation by visible light-driven photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 323-332.
- [8] Liu M, Zhang S, Dong H, et al. Nano-SnO₂/carbon nanotube hairball composite as a high-capacity anode material for lithium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4195-4203.
- [9] Tran H H, Nguyen P H, Cao V H, et al. SnO₂ nanosheets/graphite oxide/g-C₃N₄ composite as enhanced performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 715: 284-292.
- [10] Tang Y, Liu L, Zhao H, et al. Porous CNT@Li₄Ti₅O₁₂ coaxial nanocables as ultra high power and long life anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(6): 2089-2095.
- [11] Tang Y, Liu L, Wang X, et al. High-yield bamboo-like porous carbon nanotubes with high-rate capability as anodes for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advance*, 2014, 4(85): 44852-44857.
- [12] Zhang M, Yang Y, Li C, et al. PVP-Pd@ZIF-8 as highly efficient and stable catalysts for selective hydrogenation of 1,4-butanediol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(2): 329-332.
- [13] Yang Q, Yang C C, Lin C H, et al. Metal-organic-framework-derived hollow N-doped porous carbon with ultrahigh concentrations of single Zn atoms for efficient carbon dioxide conversion[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58: 1-6.
- [14] Kang Y, Li Z, Xu K, et al. Hollow SnO₂ nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 728-734.
- [15] Xia L, Wang S, Liu G, et al. Flexible SnO₂/N-doped carbon nanofiber films as integrated electrodes for lithium-ion batteries with superior rate capacity and long cycle life[J]. *Small*, 2016, 12(7): 853-859.
- [16] 徐一帆, 赵婧羽, 叶双莉. 石墨烯/二硫化钼/钴复合材料的结构和磁性[J]. *现代化工*, 2018, 38(11): 127-131.
- [17] Narsimulu D, Vinoth S, Srinadhu E S, et al. Surfactant-free microwave hydrothermal synthesis of SnO₂ nanosheets as an anode material for lithium battery applications[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(1): 201-207.
- [18] Polat B D, Keles O, Amine K. Silicon-copper helical arrays for new generation lithium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6702-6708.
- [19] 时杰, 刘庆, 臧浩宇, 吕宪俊. 石墨烯锂离子电池负极材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019, (1): 42-46.
- [20] 刘旭燕, 孙超, 韩艳林, 潘登. 锂离子电池二氧化锡负极材料研究进展[J]. *上海理工大学学报*, 2018, 40(4): 342-350.
- [21] 朱亚亭. 纳米结构氧化锡复合材料的制备及其储能性能优化[D]. 天津: 天津工业大学, 2018. ■