

锂离子电池锡基负极材料研究进展

张龙华^{1,2}, 李明^{1,2}, 何玉^{1,2}, 刘伟^{1,2*}

(1. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023;

2. 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心, 河南 洛阳 471003)

摘要: 系统综述了锡基负极材料研究进展, 涵盖金属锡、氧化锡、硫化亚锡、二硫化锡及硒化锡等体系, 总结了不同改性方式与性能提升效果, 为其在高能量密度锂离子电池中的实用化进程提供理论参考与技术指引。

关键词: 负极材料; 锂离子电池; 结构调控; 电化学性能; 复合材料

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0039-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.008

Research progress of tin-based anode materials for lithium-ion batteries

ZHANG Long-hua^{1,2}, LI Ming^{1,2}, HE Yu^{1,2}, LIU Wei^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023,

China; 2. National Joint Engineering Research Center for Abrasion Control and Molding of Metal Materials,

Luoyang 471003, China)

Abstract: This paper systematically reviews the research progress of tin-based anode materials, covering systems such as metallic tin, tin oxide, tin sulfide (SnS), tin disulfide (SnS₂), and tin selenide. It summarizes different modification strategies and their corresponding performance enhancement effects, providing theoretical references and technical guidance for the practical application of these materials in high-energy-density lithium-ion batteries.

Key words: anode materials; lithium-ion batteries; structural regulation; electrochemical performance; composite materials

近年来,全球环境污染问题愈发严峻,化石燃料消耗带来的空气污染与气候变化压力正强力驱动全球能源结构向清洁化转型^[1]。锂离子电池拥有高能量密度、优异循环稳定性及快速充放电能力,其成熟产业基础与持续提升的能量转换效率让该技术成为支撑风能、太阳能等可再生能源大规模并网及交通电气化发展的核心储能解决方案^[2]。

负极材料是锂离子电池的关键组件,该组件直接决定锂离子电池的能量密度上限与循环寿命^[3]。当前石墨以优异的循环稳定性及综合性能成为锂离子电池商业化应用最广泛的负极材料^[4-5],但科技发展推动行业对高比容量、高能量密度储能器件产生迫切需求,石墨固有的低容量特性(储锂理论比容量为 372 mAh/g)日益成为制约锂离子电池性能进一步提升的关键瓶颈,因此推动高容量新型负极材料的研发成为突破这一性能限制的重要方向^[6-8]。为突破此限制,研究者们聚焦硅基、锡基、过渡金属氧化物及合金类等负极材料体系并展开深入探索。其中,锡基材料是锂离子及钠离子电池负极的重要候选,该类材料在充放电过程中虽会发生

合金化反应并导致体积膨胀,但体积膨胀程度相对较低且更易调控,锡基材料的这一特性能够抑制活性物质颗粒的粉化脱落,还能防止固态电解质界面(SEI)膜持续破裂或重构,这为提升锂离子电池的循环稳定性奠定基础^[9]。锡基材料的核心优势是理论比容量显著高于传统石墨,这一优势为提升电池能量密度提供了关键路径,锡基材料同时还具备适宜的锂化电位平台,可避免析锂安全隐患并维持电池工作电压,此外锡基材料还有较高的本征电子电导率,能有效改善电池倍率性能^[10]。综合锡基材料所具备的高容量、相对可控的体积变化、合适的工作电位与优良导电性等特点,锡基材料被视为下一代高能量密度锂离子电池负极的重要发展体系。

尽管循环过程中锡基负极材料的体积膨胀相较于硅基等材料较轻,但仍然较石墨显著,在长周期充放电过程中会导致结构破坏与界面不稳定,制约了其实际应用。研究者们为提高锡基负极材料的循环稳定性,开发了有效的纳米结构设计、复合化改性及界面稳定化策略,这些策略可协同提升锡基负极材料的比容量、结构稳定性和界面动力学性能,已成为

收稿日期:2025-12-08;修回日期:2026-07-28

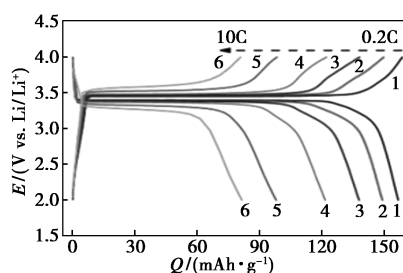
基金项目:河南省科技攻关计划项目(222103810038);河南省高等学校重点科研项目(24B430007);河南省自然科学基金项目(252300420028)

作者简介:张龙华(2002-),男,硕士生;刘伟(1981-),男,博士,副教授,研究方向为新能源材料研究,通讯联系人,liuwei@haust.edu.cn。

当前高比容量锂离子电池负极材料研究的热点^[11]。对近年来金属锡、氧化锡、硫化锡及硒化锡等主要锡基材料体系的研究进展与挑战进行总结,重点探讨纳米结构调控、碳材料复合及界面工程等优化策略对锡基负极材料电化学性能的提升作用。

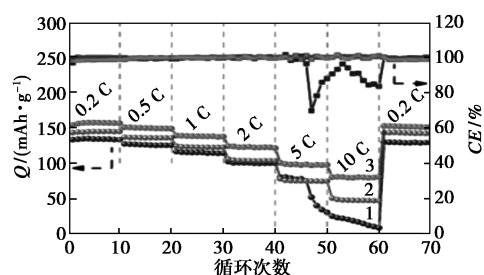
1 单质锡

锡锂合金化研究已有百余年历史,研究人员经长期实践明确锡基负极材料可通过锡锂合金化反应实现锂存储,反应过程可表述为: $\text{Sn} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 4.4$),最终形成富锂合金相 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ^[12]。该合金化反应使锡基负极材料具备 994 mAh/g 的理论比容量,且充放电过程体积变化特性相较于硅基材料的体积膨胀率(300%)更为温和,更能维持电极结构的机械完整性。这种适度膨胀可降低活性颗粒因反复应力产生粉化并从集流体脱附的风险,减轻 SEI 膜在循环过程中的持续破裂与修复,为材料长循环稳定性的提升提供重要保障。同时锡元素本身具备良好的电子电导率,锡基材料的合金化反应具有快速动力学特性,二者共同确保材料在较高充放电倍率下的电化学性能。为了解决锂金属负极的枝晶生长和界面不稳定问题,Fu 等^[13]采用静电纺丝与热处理技术制备出自支撑 Sn/CNF 三维骨架结构,其中均匀分布的纳米锡颗粒在初始锂化阶段通过原位电化学合金化反应形成亲锂 $\text{Li}_{15}\text{Sn}_2$ 相。该合金相提供 8 mV 的超低成核过电位,作为连续成核位点引导锂均匀沉积,同时多孔纤维骨架的高比表面积可显著降低局部电流密度,其机械强度也能够有效缓冲体积变化。从图 1 可以看出,电化学性能验证其三维骨架结构的优越性:图 1(a)中匹配 LiFePO_4 正极的全电池在不同电流密度下可逆容量分别为 158、150、138、122、98、82 mAh/g,图 1(b)中电流密度回到 0.2 C 时,容量也迅速恢复。图 1(c)显示经 300 次循环后容量为 127 mAh/g,容量保持率达 84%^[13]。



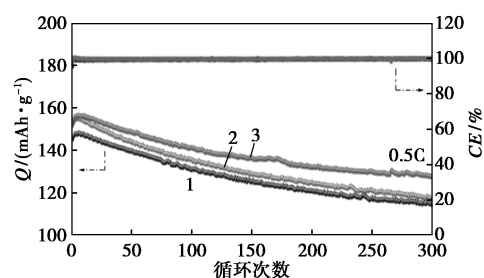
1—0.2 C; 2—0.5 C; 3—1 C; 4—2 C; 5—5 C; 6—10 C

(a) 锡/CNF@Li||LFP 的电压-容量分布



1—Cu@Li||LFP; 2—CNF@Li||LFP; 3—Sn/CNF@Li||LFP

(b) Sn/CNF@Li||LFP、CNF@Li||LFP 和 Cu@Li||LFP 电池的倍率性能



1—Cu@Li||LFP; 2—CNF@Li||LFP; 3—Sn/CNF@Li||LFP

(c) 0.5 C 长循环性能

图 1 Sn/CNF 的电化学性能

2 SnO₂ 基材料

二氧化锡作为一种常见的半导体材料,可以通过合金化和转换机制存储锂离子,理论比容量达到 782 mAh/g^[14],但合金化过程中 Li_xSn 相的形成伴随着巨大的体积膨胀,导致活性材料颗粒粉化从而电极被破坏,引发严重的容量衰减。氧化钴同样具有 890 mAh/g^[15] 的优秀理论比容量,远高于传统石墨负极(372 mAh/g),而且 CoO 具有独特的电化学可逆性,可以作为金属催化剂促进 Li_2O 分解,抑制不可逆反应,提升循环稳定性。由此 Hu 等^[16]通过水热法结合梯度煅烧工艺,成功制备了 $\text{CoO}@ \text{SnO}_2$ 蛋黄壳结构纳米球,如图 2 所示,受益于多孔蛋黄壳框架和松散排列的、缺陷丰富的晶格的协同效应,这些纳米球在 0.5 A/g 的电流密度下初始放电容量达到 758 mAh/g,并在循环 300 次后稳定保持在 509 mAh/g。Lei 等^[17]通过简单的水热法制备了以硅纳米颗粒为核, SnO_2 和 C 为壳层的 $\text{Si}@ \text{SnO}_2@ \text{C}$ 双壳复合材料。如图 3 所示, SnO_2 壳层在电化学反应中生成 Sn 并在循环过程中充当导电网络,降低电荷转移电阻,从而导致高效的离子和电子传输效率。电化学测试表明 $\text{Si}@ \text{SnO}_2@ \text{C}$ 电极在 500 mAh/g 下循环 300 次后稳定在 554.3 mAh/g,容量保持率为 50.2%。石墨烯的微观皱褶表面提供了额外的存储

空穴,有助于缓解锂离子电池充放电过程中电极材料的体积膨胀效应,因此氧化锡与石墨烯复合也是提升负极材料稳定性的一种思路。Zhong 等^[18]通过一种超快速、环境友好的微波水热法合成了 SnO_2 -石墨烯复合材料,通过将直径 4~5 nm 的 SnO_2 均匀嵌入石墨烯片层中,形成独特的三明治结构。该方法仅需 20 min 即可合成,无需后处理且环境友好。这种原位负载有效抑制了石墨烯的堆叠和 SnO_2 颗

粒的聚集。电化学测试表明该材料在 100 mA/g 下循环 200 次后比容量保持在 590 mAh/g,具有良好的循环稳定性,而纯 SnO_2 在循环 200 次后仅剩初始容量的 5%。性能提升机理一方面是由于石墨烯可以构建高导电网络,提升电极动力学性能;另一方面石墨烯片层间距极小,仅为微纳量级,使得锂离子的扩散路径较短,而石墨烯和锂离子的结合是在石墨烯的整个外表面进行,因此提升了锂离子传输性能。

3 SnS 基材料

硫化亚锡作为二维层状金属硫化物,具有正交晶系结构,层内 Sn—S 键通过强共价作用形成锯齿状链^[19]。虽然由于 1 020 mAh/g 的高理论比容量成为当下锂离子电池负极材料之一,但由于其层间的弱范德华力结合,导致完全锂化后体积膨胀过大,循环容量急剧衰减。硫化亚锡负极材料的循环衰减问题,可以通过异质结界面调控与碳复合策略实现系统性优化。Zhang 等^[20]通过一步固相反应合成了 MnS/SnS 双金属硫化物,随后在 N_2 氛围下混合石墨球磨得到锚定在剥离石墨层的 MSS-G15% 复合材料,如图 4 所示,一方面 MnS 与 SnS 形成的异质界面产生硫空位、晶格缺陷及内建电场,拓展了锂离子存储活性位点,另一方面剥离石墨不仅提升了电极整体导电性,还可缓冲循环过程中的体积膨胀。电化学测试表明该材料在 0.1 A/g 电流密度下,初始放电容量为 1 184.4 mAh/g,200 次循环后可逆容量保持 802 mAh/g,容量保持率 64.80%,而纯 MSS 和 SnS_2 -G15% 的 200 次循环容量保持率仅为 17.19% 和 21.27%。另一方面,Luo 等^[21]通过水热-煅烧两步法制备,创新性地构建了 Co_9S_8 与 SnS 的一维长链异质结构,形成丰富的相界面与较小晶区,并利用外层氮掺杂碳包覆提升结构稳定性与导电性。独特的结构使其具有良好的反应性、导电性和离子扩散性能,还能诱导出强赝电容效应,这使相关材料表现出优异的电化学性能。该材料在 0.2 A/g 的电流密度下循环 200 次后容量仍可达 1 182.8 mAh/g,在 1.0 A/g 的电流密度下经过 500 次循环后容量还能保持在 820.6 mAh/g,性能显著优于单一的 SnS 材料。研究人员通过异质结工程与碳包覆的协同作用,同步解决了过渡金属硫化物导电性差、体积膨胀及多硫化物溶解等问题,为高容量长寿命锂离子电池负极的研发提供了新策略。

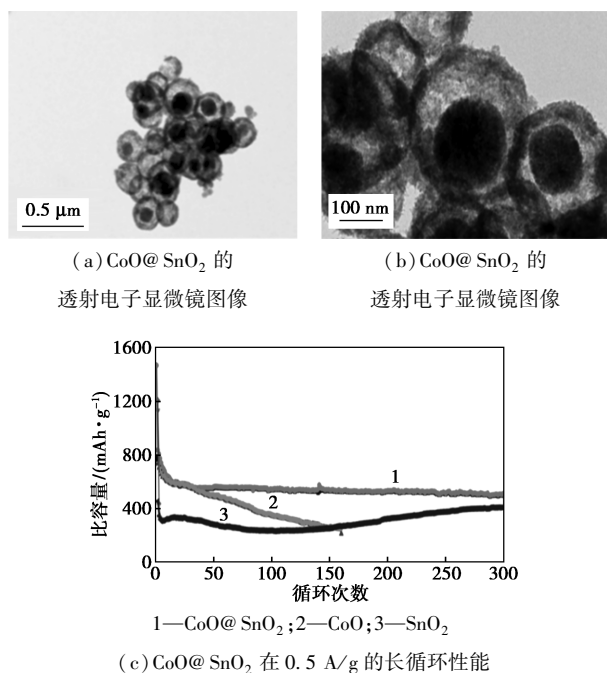


图 2 $\text{CoO}@\text{SnO}_2$ 的透射电子图像和电化学性能

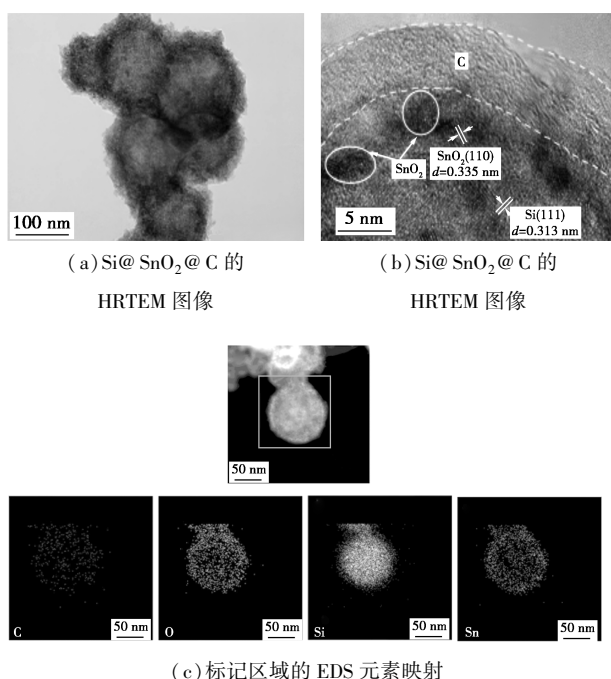
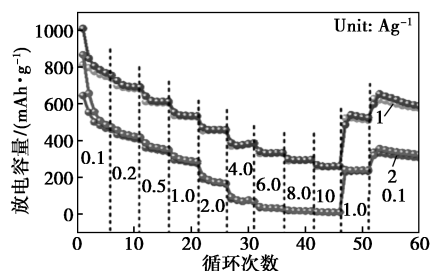
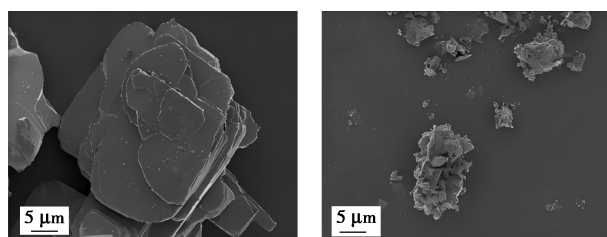
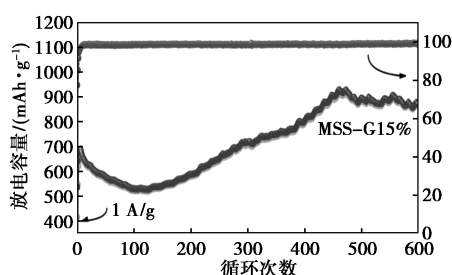


图 3 $\text{Si}@\text{SnO}_2@\text{C}$ 的形貌表征



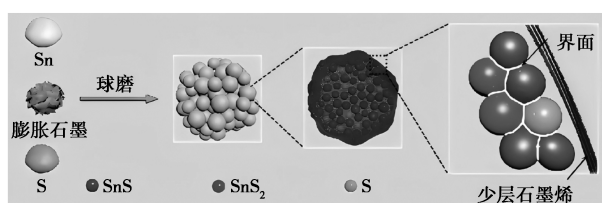
(c) MSS-G15% 和 MSS 的倍率性能



(d) MSS-G15% 在 1 A/g 下的恒流循环性能

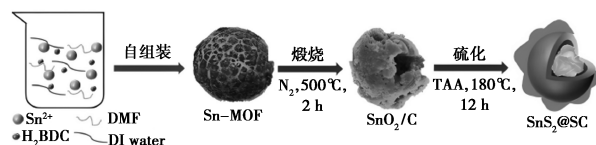
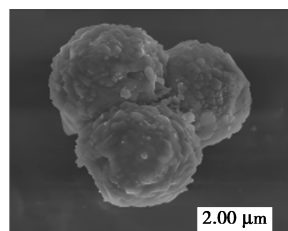
图 4 SnS_2 -G15%、MSS-G15% 和 MSS 的形貌表征及电化学性能

Cheng 等^[22]通过球磨法制备 ($\text{SnS}-\text{SnS}_2-\text{S}$)/FLG 复合材料,如图 5 所示,通过加热与机械研磨的协同作用实现 Sn 的分级硫化和纳米化,并使 EG 原位剥离后形成 FLG 并紧密包覆活性颗粒,形成“活性相@FLG”的核壳结构,通过电化学性能测试发现当复合材料的电流密度从 0.1 A/g 提升至 10.0 A/g 时,可逆容量仍保持在 756 mAh/g,且电流恢复至 0.1 A/g 后容量完全回弹,为已报道 SnS 基负极的最优倍率表现。长循环性能表现为处于 1.0 A/g 时,循环 1 000 次容量保持在 950.2 mAh/g,具有出色的循环稳定性。

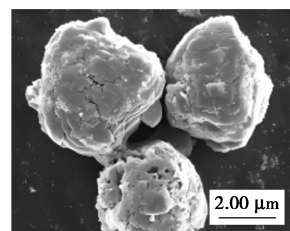
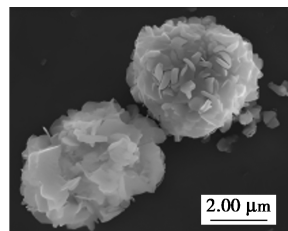
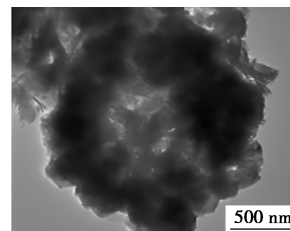
图 5 ($\text{SnS}-\text{SnS}_2-\text{S}$)/FLG 的合成示意图

4 SnS_2 基材料

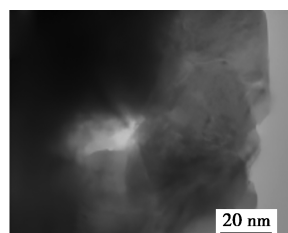
SnS_2 是一种三明治层状半导体,具有独特的二维层状结构和较大的层间距,这使其在锂离子电池负极材料领域展现出巨大潜力。其层状结构有利于锂离子的快速嵌入/脱出,同时硫化锡中的 Sn 元素能够与锂形成合金,使理论比容量高达 1 136 mAh/g,但在合金化阶段材料体积膨胀超过 300%,引起颗粒破碎,因此需要改进循环稳定性。目前研究者们主要通过与纳米碳复合和构建异质结等方法获得负极材料。Zhou 等^[23]以 Sn-MOF(金属有机骨架)为前驱体,通过水热法制备了中空多孔 $\text{SnS}_2@ \text{SC}$ 复合材料,如图 6 所示, $\text{SnS}_2@ \text{SC}$ 复合材料的特点是 SnS_2 嵌入碳骨架中形成了纳米花状结构,提高了比表面积,而 Sn-MOF 衍生的中空结构可以提供导电网络和缓冲空间,提高了电化学性能。实验表明,该复合材料具有优异的循环稳定性,在 2.0 A/g 电流密度下循环 1 000 次后仍保持在 689.5 mAh/g。

(a) $\text{SnS}_2@ \text{SC}$ 的合成示意图

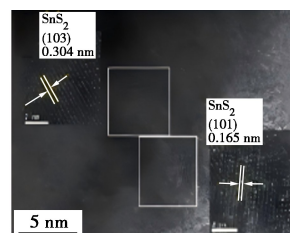
(b) Sn-MOF

(c) SnO_2 的 SEM 图像(d) $\text{SnS}_2@ \text{SC}$ 的 SEM 图像

(e) TEM



(f) TEM



(g) HRTEM

图 6 $\text{SnS}_2@ \text{SC}$ 的合成示意图及形貌表征

Sheng 等^[24]采用水热法,引入石墨烯制备出三维层状 $\text{MoS}_2/\text{SnS}_2$ -GS 复合材料,解决了 SnS_2 导电性差、易团聚的核心问题。如图 7 所示, MoS_2 呈不规则大块结构, SnS_2 为致密小颗粒,二者均易在循环中团聚粉化,而 $\text{MoS}_2/\text{SnS}_2$ -GS 保持石墨烯三维层状开孔结构, $\text{MoS}_2/\text{SnS}_2$ 以纳米颗粒形式均匀负载于石墨烯表面,无明显团聚。电化学性能显示该复合材料在 0.1 A/g 电流密度下,初始放电容量 1 487.9 mAh/g,100 次循环后可逆容量升至 2 007.4 mAh/g,0.5 A/g 下 600 次循环后容量高达 3 224.3 mAh/g,为已报道同类硫化物负极的最高水平之一。Shi 等^[25]通过液相沉积法制备了 MXene/ SnS_2 层状异质结,不同于其他水热条件,该条件仅在 80℃ 下反应 5 min,有效地抑制了 MXene 的氧化,

由此产生的定向沉积策略确保了活性成分的均匀分布并最大限度地增加了界面相互作用。该材料在 0.1 A/g 电流密度下初始放电容量达 1 547.0 mAh/g,1 A/g 下循环 100 次后容量维持在 694.7 mAh/g,远优于纯 SnS_2 的快速衰减特性。

Zhou 等^[26]以 Sn-MOF 为前驱体,通过一步硫化硒化法制备了 SnS_2/SnSe @HCMs 复合材料,其中金属有机骨架的热解可同步实现碳骨架成型与活性组分原位负载,可控的孔道结构为电解液浸润和离子传输提供了天然优势。电化学性能表明在 0.1~2 A/g 电流区间内,可逆容量依次为 1 462.9、1 198.4、1 012.3、898.4、796.5 mAh/g,电流恢复至 0.1 A/g 时容量回升至 1 180.7 mAh/g,倍率适应性突出,且在 2 A/g 下循环 1 000 次后仍保留 679.5 mAh/g,容量衰减速率远低于对照组。

5 硒化锡 SnSe

SnSe 具有独特层状结构和约 813 mAh/g 的较高理论比容量,是极具发展前景的锂离子电池负极材料。 SnSe 在实际应用中存在循环稳定性差、首周库仑效率低及显著体积膨胀等关键挑战。针对这些问题,可借助界面工程与结构设计策略协同优化 SnSe 的离子扩散动力学、电子导电性和结构稳定性,可显著提升 SnSe 的比容量、循环寿命和倍率性能,为高性能电池负极开发提供有效新方向。Mohammadi 等^[27]采用原位化学聚合法在 SnSe 纳米片表面构建 HCl 掺杂聚苯胺 (PANI) 包覆层 (图 8), SnSe 纳米片的平均厚度为 100 nm,PANI 纳米颗粒表现为聚集体,在 SnSe/PANI 复合材料中,

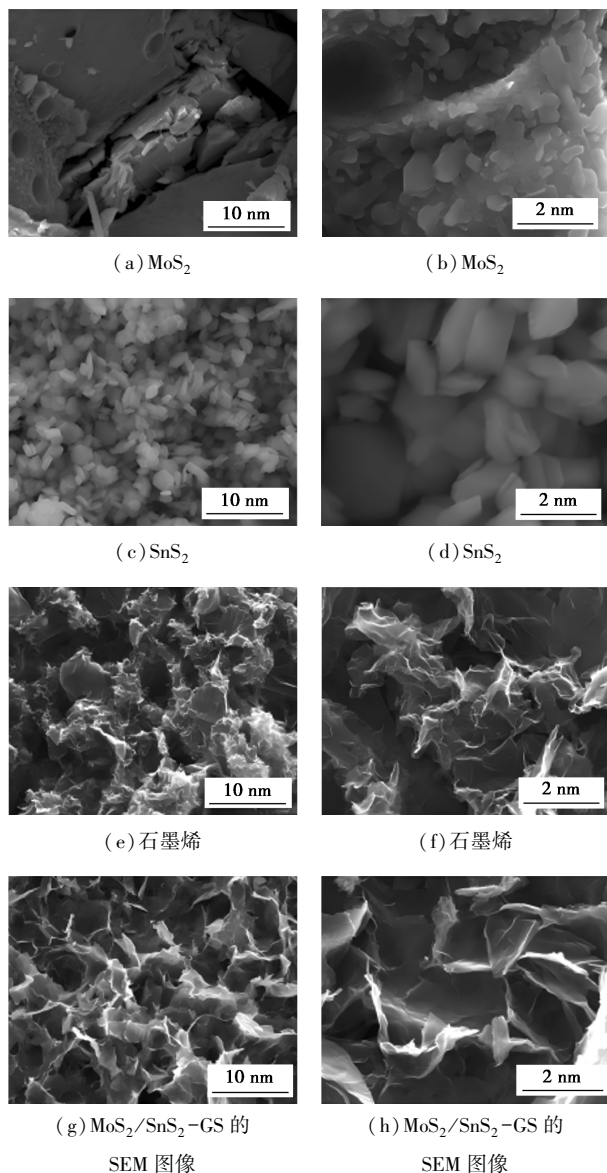
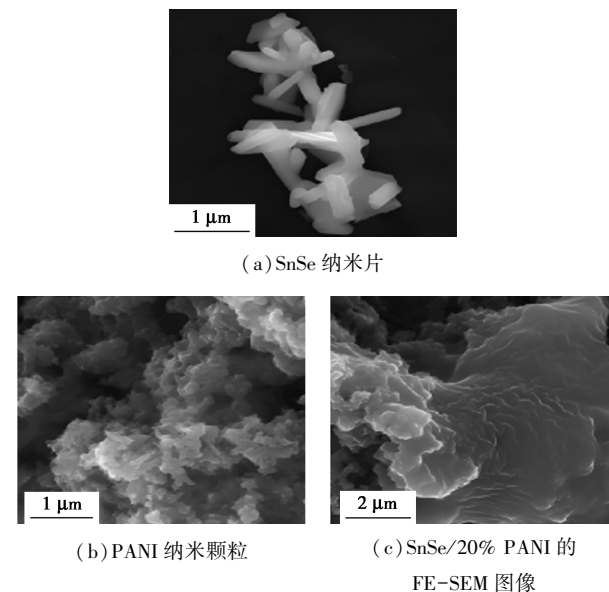
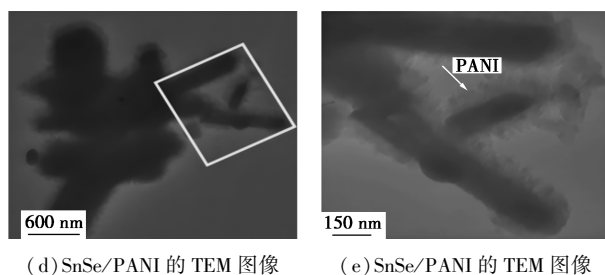


图 7 MoS_2 、 SnS_2 、 $\text{MoS}_2/\text{SnS}_2$ -GS 的形貌表征





(d) SnSe/PANI 的 TEM 图像 (e) SnSe/PANI 的 TEM 图像

图 8 SnSe 和 SnSe/PANI 的微观形貌表征

SnSe 纳米板上模糊地覆盖着 PANI 层,颗粒之间通过 PANI 层相互连接。通过系统探究电化学性能,结果显示质量分数 20% PANI 含量的复合电极表现最优,在 1 000 mA/g 下循环 200 次后仍保持 681 mAh/g 的可逆容量。

Feng 等^[28]针对硒化锡负极材料存在的电子电导率低和体积膨胀大等问题,创新性地采用三辛酸辅助湿化学法合成 $\text{SnSe}_2/\text{SnSe}$ 异质结构。其分级纳米花形貌显著提升材料比表面积至 $32.1 \text{ cm}^2/\text{g}$,有效缓冲体积变化并增强电极/电解液接触效率。界面耦合诱导的内建电场及金属特性大幅提升电荷传输能力,使电荷转移电阻降至 24Ω ,该负极在 0.1 A/g 下实现 911.4 mAh/g 的高比容量,首次库伦效率达 54%,并于 2.5 A/g 下循环 1 000 次后仍保持 374.7 mAh/g 的可逆容量。密度泛函理论计算证实, $\text{SnSe}_2/\text{SnSe}$ 异质界面诱导产生显著的电荷再分布,形成内建电场并赋予材料金属特性,同时界面耦合作用使锂原子迁移势垒降至 0.3 eV ,较单相材料显著降低,从而协同优化反应动力学与倍率性能。为了解决过渡金属硒化物的体积膨胀问题,Liu

等^[29]采用静电纺丝结合高温硒化工艺,制备硒掺杂碳纳米片修饰的 $\text{FeSe}_x\text{-SnSe/C}$ 纳米纤维($\text{FeSnSe}/\text{SCNFs}$),利用 FeSe_x 的刚性骨架缓解了 SnSe 循环过程中的体积膨胀,抑制了活性物质粉化,通过引入直立网状碳纳米片包覆于纤维表面,形成“纤维-纳米片”三维导电网络,既降低了界面接触电阻,又为体积形变提供缓冲空间。电化学性能表明该复合材料在 100、200、500、800、1 000、2 000、5 000 mA/g 的电流密度下,放电比容量分别达到 816.1、775.4、710.1、660.4、636.2、561.0、414.8 mAh/g,且在 1 000 mA/g 下循环 800 次后仍保留 551.8 mAh/g,表现出优异的倍率性能和循环稳定性。

表 1 汇总了近年来锡基复合材料作为锂离子电池负极的形貌结构、制备方法与电化学性能数据,并依据类型进行分类排序。类型 1:锡锂合金;类型 2:锡基氧化物;类型 3:锡基硫化物;类型 4:锡基硒化物。综上所述,采用水热法可便捷制备多种形貌的锡基氧化物与硫化物负极材料,该方法能实现组分的均匀负载并调控材料晶型,但制备的单一锡基氧化物材料存在循环过程中体积膨胀剧烈、高倍率下容量衰减快的缺陷,纯锡-碳复合体系还面临起始比容量偏低的问题,这限制了在高能量密度、高倍率锂离子电池中的应用。通过构建异质结结构、引入硅/过渡金属硫/硒化物形成多组分协同体系,或与 MXene、石墨烯等高性能碳材料复合,能够弥补这一缺陷,可有效促进锂离子的传输与存储,被视为提升锡基负极材料综合电化学性能的一种重要途径。

表 1 典型锡基复合材料作为负极时的电化学性能数据

材料	形貌	合成方法	起始比容量/(mAh·g ⁻¹)	循环稳定性/(mAh·g ⁻¹)
Sn/CNF ^[13]	纳米纤维	静电纺丝-热处理技术	152(0.5 C)	150(300 圈 0.5 C)
$\text{CoO}@ \text{SnO}_2$ ^[16]	蛋黄壳纳米球	水热法	1407(0.5 A/g)	404(300 圈 0.5 A/g)
$\text{Si}@ \text{SnO}_2@ \text{C}$ ^[17]	纳米双壳结构	水热法	2777.5(0.1 A/g)	554.3(300 圈 0.5 A/g)
$\text{SnO}_2\text{-GNS}$ ^[18]	三明治状结构	微波高压反应法	1410(0.1 A/g)	590(200 圈 0.1 A/g)
$\text{MSS-G15\%}$ ^[20]	中空分级纳米管	溶剂热法	887.9(0.1 A/g)	498.3(200 圈 1 A/g)
$\text{N-DC}@ (\text{CoSN})\text{S}$ ^[21]	竹子状异质结	水热-煅烧法	1861.9(0.2 A/g)	1182.8(200 圈 0.2 A/g)
$(\text{SnS-SnS}_2\text{-S})/\text{FLG}$ ^[22]	核壳结构	球磨法	1286.1(0.2 A/g)	950.2(1000 圈 1 A/g)
$\text{SnS}_2@ \text{SC}$ ^[23]	荔枝状纳米球	水热法	1578.6(0.1 A/g)	764.3(500 圈 1 A/g)
$\text{MoS}_2/\text{SnS}_2\text{-GS}$ ^[24]	层状复合材料	水热法	1487.9(0.1 A/g)	3224.3(600 圈 0.5 A/g)
$\text{MXene}/\text{SnS}_2$ ^[25]	层状异质结	液相沉积法	1547.0(0.1 A/g)	694.7(100 圈 1 A/g)
$\text{SnS}_2/\text{SnSe}@ \text{HCMs}$ ^[26]	中空纳米纤维	硫化硒化法	1012.3(1 A/g)	679.5(1000 圈 2 A/g)
SnSe/PANI ^[27]	层状纳米板	原位化学聚合法	2562(0.05 A/g)	681(200 圈 1 A/g)
$\text{SnSe}_2/\text{SnSe}$ ^[28]	层次化纳米花	湿化学法	2036(0.1 A/g)	374.7(1000 圈 2.5 A/g)
$\text{FeSnSe}/\text{SCNFs}$ ^[29]	纳米纤维	静电纺丝-硒化法	636.2(1 A/g)	551.8(800 圈 1 A/g)

6 结论与展望

锡基负极材料具备高理论比容量、适宜的工作电位与良好的导电性,是突破石墨负极容量瓶颈的关键材料。锡与硅同属主族元素且化学特性相似,锡基材料因此存在多数同类材料的弊端,即充放电循环过程中体积膨胀过大、传输速率慢、锂枝晶生长过快。研究者们采用多尺度协同策略对材料进行复合改进以解决这些核心问题。因此综述了锡基材料的改性研究,归纳了近几年常见的不同改性方法协同优化材料的离子扩散动力学、电子导电性及结构完整性,让材料在长循环条件下表现突出。后续研究可从以下方面进一步探究。

(1) 理论计算与实验的深度融合。

借助第一性原理计算、分子动力学模拟等手段,精准预测锡基材料的储锂路径、界面电荷分布、体积膨胀机制及异质结协同效应,对试验方案进行设计改进,同时也可结合原位表征技术实时观测充放电过程中的界面反应,进一步验证理论预测的准确性。

(2) 先进复合化策略。

石墨烯与锡基材料经复合处理后,可通过构建 Sn-N-C 共价键将 Sn 锚定在碳骨架上,以此提升材料的循环稳定性,该策略的常见制备路径为一步水热法、高温热处理等。Sn-Li、Sn-Fe 等双相合金这类多元化合金也可作为复合选择,其中过量的 Li 单质能保证高理论比容量,形成的 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 具有体心立方结构,其超高稳定性可有效抑制充放电过程中的体积膨胀。

(3) 新型包覆材料的开发与应用。

锡基材料的新型包覆体系可在传统碳基包覆材料基础上,进一步探索金属有机框架(MOFs)衍生材料、MXene 等类型。MOFs 材料具备可控孔隙结构与高比表面积,其衍生的碳基复合材料能为锡基材料提供充足缓冲空间缓解体积膨胀,通过调控 MOFs 前驱体的组成与结构可精准优化材料电子导电性和离子传输通道。MXene 是新型二维过渡金属碳化物/氮化物,拥有优异导电性和机械柔韧性,可进一步提升锡基材料的循环稳定性和循环性能。

参考文献

- [1] Jang J H, Lee M, Park S, *et al.* Long-term cycling stability of a SnS_2 -based covalent organic nanosheet anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(25): 13320–13330.
- [2] Wang S, Huang Z, Song S, *et al.* Metal organic framework derived hollow heterostructured $\text{NiS}_2/\text{ZnS}/\text{C}$ hybrid spheres for enhanced sodium-ion storage properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2025, 311: 117810.
- [3] 陈召勇,李子晔,林锋,等. 锡/多孔碳复合材料的制备及钠离子电池负极储钠性能研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(10): 143–147.
- [4] Yang Z Y, Yuan Y F, Zhu M, *et al.* Superior rate-capability and long-lifespan carbon nanotube-in-nanotube@ Sb_2S_3 anode for lithium-ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(39): 22334–22346.
- [5] Jeong Y, Park D U, Lee Y J, *et al.* Multidimensional core-shell nanocomposite of iron oxide-carbon tube and graphene nanosheet: A lithium-ion battery anode with enhanced performance through structural optimization[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 977: 118824.
- [6] Wang Q, Ling W, Ran W, *et al.* Strengthening Sn-MOF with $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ nanoparticles for synergistically enhanced high capacity and cycle stability[J]. *Langmuir*, 2024, 40(25): 13001–13009.
- [7] Li X, Liu L, Tu C, *et al.* Zn-BTC MOF as self-template to hierarchical ZnS/NiS_2 heterostructure with improved electrochemical performance for hybrid supercapacitor[J]. *Nanomaterials*, 2023, 14(1): 22.
- [8] Niu C P, Zhang R, Zhang Z W, *et al.* Stable flavone-linked covalent organic frameworks for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Small*, 2025, 21(23): 2500961.
- [9] 王彩娟,黄西妹,郭勤,等. 生物质炭基锂离子电池负极材料制备与改性技术研究进展[J]. *现代化工*, 2025, (5): 1–7.
- [10] 祁佳音,郭卓. $\text{SnS}_2/\text{RGO}/\text{WS}_2$ 复合材料的制备及其催化性能的研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(11): 159–163.
- [11] Mateus R, Costa M B, Alves L C, *et al.* Lithium dilution in Li-Sn alloys[J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2020, 1(25): 100783.
- [12] Qu J, Xiao J, Wang T, *et al.* High rate transfer mechanism of lithium ions in lithium-tin and lithium-indium alloys for lithium batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(45): 24644–24652.
- [13] Fu C, Yang H, Jia P, *et al.* Steady cycling of lithium metal anode enabled by alloying Sn-modified carbon nanofibers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(28): 15237–15245.
- [14] Zhao Z, Wang Z, Shen X. SnS_2/GDYO as a high-performance negative electrode for lithium-ion capacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024, 28(8): 2753–2761.
- [15] Ma P, Zhuang Z, Cao J, *et al.* ZnO-CoO composite nanosphere array-modified carbon cloth for low-voltage hysteresis Li metal anodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(5): 6417–6422.
- [16] Hu C, Zhou C, Xia F, *et al.* Mesoporous $\text{CoO}@ \text{SnO}_2$ yolk-shell nanospheres as enhanced anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 111: 115390.
- [17] Lei Y, Li S, Du M, *et al.* Preparation of double-shell $\text{Si}@ \text{SnO}_2@ \text{C}$ nanocomposite as anode for lithium-ion batteries by hydrothermal method[J]. *Rare Metals*, 2023, 42(9): 2972–2981.
- [18] Zhong C, Wang J, Chen Z, *et al.* SnO_2 -Graphene composite synthesized via an ultrafast and environmentally friendly microwave autoclave method and its use as a superior anode for lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(50): 25115–25120.

- NiFe layered double hydroxide with multiple vacancies induced by alkaline ionic liquid enabling enhanced water oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(16): 11694–11702.
- [10] Qi W, Zeng Y, Wang L, *et al.* Stabilizing amorphous NiFe-based catalysts via borate bridging for water oxidation under industrial conditions[J]. *EES Catalysis*, 2025, 3(6): 1369–1376.
- [11] Du X, Xie W, Wang Y, *et al.* Steering benzyl alcohol electrooxidation coupled with hydrogen evolution via hetero-interface construction[J]. *AIChE Journal*, 2024, 70(8): e18469.
- [12] Song L, Zhang X, Du X, *et al.* Rapid surface reconstruction strategies for oxygen evolution reactions: Chemical grafting of MXene quantum dots on Ni-Co layered double hydroxides [J]. *PCCP*, 2022, 24(40): 24902–24909.
- [13] Wang J, Liu Y, Yang G, *et al.* MXene-assisted NiFe sulfides for high-performance anion exchange membrane seawater electrolysis [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 1319.
- [14] Xing M, Qiao Z, Zhu S, *et al.* Zipper-like interlocked heterostructure of NiFe layered double hydroxide-wn for super-stable oxygen evolution over 4500 h[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(49): 2409559.
- [15] Zhao J W, Yue K, Shi Z X, *et al.* Visualization of the surface reconstruction and dynamic catalytic sites of Ni-Fe catalysts for the oxygen evolution reaction by in situ raman measurements[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(29): 15717–15723.
- [16] Zhang Z, Ren X, Dai W, *et al.* In situ reconstructing NiFe oxalate toward overall water splitting[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(44): 2408754.
- [17] Lin Y, Fang J, Wang W, *et al.* Operando reconstructed molecule fence to stabilize NiFe-based oxygen evolution catalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(30): 2300604.
- [18] Zhao Z, Qin S, Li X, *et al.* Sulfur-facilitated in situ deep reconstruction of transition metal molybdates toward superior electrocatalytic oxidation of alkaline seawater [J]. *Chem Catalysis*, 2024, 4(11): 101144.
- [19] Laan P C M, de Zwart F J, Wilson E M, *et al.* Understanding the oxidative properties of nickel oxyhydroxide in alcohol oxidation reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(13): 8467–8476.
- [20] Wang M, Li J, Li S, *et al.* Process intensification enhanced continuous flow for the effective coupling of sterol electrooxidation with H₂ evolution using Ni-Mo-based electrocatalysts [J]. *Chem Eng Sci*, 2024, 285: 119589.
- [21] Shi K, Ren Y, Zhou B, *et al.* Electrocatalytic alcohol oxidation to aldehyde through direct dehydrogenation mechanism using a high-performance Pt/Co₃O₄ catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(51): e202518122.
- [22] Zhou Q, Song S, Tang K, *et al.* Macroporous NiFe-LDH accelerating highly-selective electrosynthesis of benzaldehyde accompanied with hydrogen production[J]. *Electrochim Acta*, 2024, 487: 144178.
- [23] Shi J, He H, Guo Y, *et al.* Enabling high-efficiency ethanol oxidation on NiFe-LDH via deprotonation promotion and absorption inhibition [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 85: 76–82.
- [24] Liu Z, Xiao T, Wu X, *et al.* Cu-induced Ni³⁺-o active sites in prussian blue analogues enable nearly 100% selective electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural to produce kilogram-scale 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 378: 125601.
- [25] Xu Y, Li S, Liu L, *et al.* Enhanced electrocatalytic oxidation of sterols using the synergistic effect of NiFe-MOF and aminoxyl radicals [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(3): 2305012.
- [26] Kim D, Dang Van C, Lee M S, *et al.* Selective formic acid production in Ni and NiFe layered hydroxides via glycerol electro-oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(10): 7717–7725.
- [27] Zhang M, Xu Z, Liu B, *et al.* Anchoring hydroxyl intermediate on NiCo(OOH)_x nanosheets to enable highly efficient electrooxidation of benzyl alcohols[J]. *AIChE J*, 2023, 69(7): e18077.
- [28] Doll K M, Cermak S C. Selective electrochemical oxidation of alcohols catalyzed by partially biobased tempo analogs [J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(29): e202201736.
- [29] Liu J K, Kang M, Huang K, *et al.* Stable Ni(II) sites in prussian blue analogue for selective, ampere-level ethylene glycol electrooxidation[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 3458.
- [30] Tayebi M, Masoumi Z, Seo B, *et al.* Production of H₂ and glucaric acid using electrocatalyst glucose oxidation by the Ta NiFe LDH electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(20): 26107–26120. ■
- (上接第 45 页)
- [19] Tang L B, Li P Y, Peng T, *et al.* Double-coated SnS with hierarchical carbon network as high-performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 928: 117077.
- [20] Zhang L, Ding Y, Jin H, *et al.* MnS/SnS nanocomposite anchored on graphite layers for lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 132: 117837.
- [21] Luo J, Xiang S L, Han D Y, *et al.* Interface engineering of Co₉S₈/SnS heterostructure as a high-performance anode for lithium/sodium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2023, 43(2): 612–623.
- [22] Cheng D, Yang L, Liu J, *et al.* Nano-spatially confined and interface-controlled lithiation-delithiation in an in situ formed (SnS-SnS₂-S)/FLG composite: A route to an ultrafast and cycle-stable anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 15320–15332.
- [23] Zhou X, Wu Q, Ma E, *et al.* Litchi-like Sn-MOF derived SnS₂@SC composite as an advanced anode material for lithium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 686: 162116.
- [24] Sheng Y, Zhang X, Lan B, *et al.* MoS₂/SnS₂ synergistically cooperate with graphene to construct high-quality lithium storage anode materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 659: 130798.
- [25] Shi Z, Wang B, Zhang Z, *et al.* Hierarchical MXene/SnS₂ with honeycomb architecture for high performance anode material of Li-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 711: 164021.
- [26] Zhou X, Liu X, Xu H, *et al.* SnS₂/SnSe heterostructures on porous carbon skeletons for lithium-ion battery anodes [J]. *Energy & Fuels*, 2025, 39(40): 19496–19504.
- [27] Mohammadi E, Taheri-nassaj E, Shahalizade T, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of SnSe/PANI composite as a long-cycle-life lithium-ion battery anode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 979: 118930.
- [28] Feng W, Wen X, Wang Y, *et al.* Interfacial coupling SnSe₂/SnSe heterostructures as long cyclic anodes of lithium-ion battery [J]. *Advanced Science*, 2022, 10(2): 2204671.
- [29] Liu Y, Lei K, Liu S, *et al.* FeSe_x-SnSe/C nanofibers decorated with selenium-doped carbon nanosheets as advanced anode materials for lithium/potassium ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101: 113994. ■