

## 乳液分散法制备高分散纳米锡/介孔碳复合材料及其电化学性能

薛海荣 赵建庆 王 涛 郭云霞 李国显 胡园园 何建平\*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

**摘要:** 以间苯二酚和糠醛聚合而成的可溶性树脂为碳源,  $\text{SnCl}_2$  为锡源, 表面活性剂 F127 为模板剂, 通过乳液分散法将锡源原位复合嵌入于介孔碳材料中, 制备了纳米锡基材料高度分散于介孔碳中的复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、 $\text{N}_2$  吸附脱附(BET)、循环伏安(CV)等对材料的微观结构和电化学性能进行了表征。结果显示锡基材料在介孔碳中较为密集, 分布均匀, 粒径小于 5 nm。介孔碳丰富的孔道结构有效限制和缓解了锡基材料的生长、团聚和体积膨胀, 同时高比表面积增加了电解液与锡基活性材料的接触, 提供了更多的反应活性点, 从而获得了更高的电化学活性。充放电测试结果显示, 700 °C 热处理后, 锡/介孔碳纳米复合材料经过 50 次循环后实际放电比容量达  $203.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表现出良好的电化学性能。

**关键词:** 乳液分散法; 锂离子电池; 锡/介孔碳纳米复合材料; 高分散性; 充放电性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1601-08

## Emulsion Disperse Synthesis of High Scattered Nanotin-Based Mesoporous Carbon Composite and Its Electrochemical Performance

XUE Hai-Rong ZHAO Jian-Qing WANG Tao GUO Yun-Xia

LI Guo-Xian HU Yuan-Yuan HE Jian-Ping\*

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The tin-based particles with the average particle size of ~5 nm were embedded in the mesoporous carbon structure in emulsion disperse synthesis using soluble resorcinolfurfural oligomer as carbon precursor, F127 as template and  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as tin source. The effect on the electrochemical properties and performance of tin-based mesoporous carbon nanocomposites from different heat treatment in term of synthesis process has been evaluated and analyzed. The structures and electrochemical properties of the tin-based carbon nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen adsorption/desorption, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge. The  $\text{SnO}_2$ - $\text{SnO}$ -Sn mixture phases were detected in XRD results. The tin-based mesoporous carbon nanocomposite prepared at 700 °C shows the improved electrochemical performance, and the practical discharge capacity still achieves  $203.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  after 50 cycles.

**Key words:** emulsion disperse synthesis; lithium ion battery; tin-based mesoporous carbon nanocomposite; high scattered; charge-discharge performance

锡基负极材料是较为理想的锂离子二次电池非碳负极材料, 主要包括锡氧化物、锡合金及锡基

碳复合材料等<sup>1-10</sup>。相对碳负极材料, 锡基负极材料竞争优势是其较高的理论比容量, 兼有嵌锂电位

收稿日期: 2012-01-06。收修改稿日期: 2012-03-24。

国家自然科学基金(No.50871053)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: jianph@nuaa.edu.cn

低、安全性高、成本低、环保无污染等优点。在  $\text{Li}^+$  的嵌脱反应中,根据嵌锂程度的不同,锡锂合金呈现出性质各异的不同晶态形式,均会引起程度不等的体积膨胀。针对锡基材料这种体积效应,组建不同形式的锡碳复合结构(例如核壳结构<sup>[11,12]</sup>、空心结构<sup>[13-15]</sup>、片层结构<sup>[4,10,16-18]</sup>、多孔立体结构<sup>[8,19-20]</sup>、球形结构<sup>[21]</sup>)是常用的改性技术,利用复合体系中锡的高电化学容量和碳骨架支撑的协同作用可望显著提高锡基活性材料的循环稳定性。三维立体碳材料可以有效限制锡基材料的晶体生长(限于纳米尺寸)和循环过程中的转移及团聚,缓解  $\text{Li}_2\text{Sn}$  合金化产生的体积膨胀。纳米尺寸的锡基材料比表面积大,具有更多的反应活性点,锡基活性材料利用充分。巨大的比表面积、孔体积以及丰富的孔道结构又是电解液的良好宿体,使  $\text{Li}^+$  获得了更为便捷的定向扩散途径。因此,纳米级锡基材料均匀嵌于大比表面积的三维立体介孔碳中的复合结构有助于改善锡基活性材料的电化学性能<sup>[8,19,20]</sup>。Aifantis 等<sup>[19]</sup>将  $\text{SnO}_2$  负载到无定形碳 X-72R 上,还原制备了不同 Sn 质量分数的 Sn-C 复合材料,并与纯碳电极的电化学性能进行了对比,结果显示 7.8wt% Sn 负载量的锡碳复合材料比容量相对纯碳材料从 180 提高到了  $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,500 次循环后容量基本保持不变。Derrien 等<sup>[8]</sup>通过高温热处理有机锡盐和酚醛树脂的混合前驱体将纳米 Sn 颗粒原位嵌入到立体碳骨架中,获得了锡基碳复合材料。0.8C 倍率充放电条件下,实际比容量达  $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,200 个循环后容量基本维持不变,该材料同时还展现了良好的高倍率特性,5C 充放电电流下,比容量为  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。无定形碳材料经 Sn 负载后,作为负极材料,使实际比容量和循环稳定性有了明显的提升。Fan 等<sup>[20]</sup>以有序介孔碳 CMK-3 为支撑体,在水溶性磷酸酯辅助作用下,将  $\text{SnCl}_2$  渗透到 CMK-3 介孔孔道中,经空气中热处理后形成  $\text{SnO}_2$  颗粒并嵌入到了介孔孔道中,得到了  $\text{SnO}_2$ /有序介孔碳复合材料。CMK-3 中介孔孔道有效分散了  $\text{SnO}_2$  颗粒,抑制其团聚,使电子和  $\text{Li}^+$  定向迁移,改善了  $\text{SnO}_2$  的电化学性能。

研究表明,原位复合技术是制备锡碳复合材料的主要方法之一<sup>[16,22]</sup>。本文利用表面活性剂 F127,通过乳液分散法将  $\text{Sn}^{2+}$  均匀分散,使其与碳源前驱体中的负离子基团均匀络合,经热处理后,模板剂碳化分解形成丰富介孔,原位复合制备得到  $\text{SnO}_2$ -SnO-Sn 三相并存的锡/介孔碳纳米复合材料,其锡

基纳米颗粒在碳骨架中分布均匀且结合力强。研究了热处理温度对其作为锂离子电池负极材料的电化学性能影响,以期揭示三维立体碳材料对锡基材料团聚和体积膨胀的抑制作用,纳米尺寸锡基材料、高比表面积及丰富介孔孔道有益于材料电化学性能提高,利于开发具有优越综合性能的电极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

F127( $M_w=12600$ , PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub>, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 间苯二酚  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 、六亚甲基四胺  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (上海久亿化学试剂有限公司), 无水乙醇  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (上海实意化学试剂公司), 糠醛  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  (上海金山亭新化工试剂厂), 氯化亚锡  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (上海化学试剂公司), 聚偏二氟乙烯 (PVDF) (湘潭电池厂), 均为分析纯; 氮甲基吡咯烷酮 (NMP)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (国药集团化学试剂有限公司) 为化学纯; 乙炔黑 (湘潭电池厂), 金属锂片 (武汉鑫思锐科技有限公司), 电解液 (北京化学试剂研究所), 均为电池级; 氮气  $\text{N}_2$  (99.99%, 电子工业部第五十五研究所)。

### 1.2 锡/介孔碳纳米复合材料的制备

将 0.550 5 g 间苯二酚溶于 9.214 g 无水乙醇中,待完全溶解后,在磁力搅拌下逐滴加入 0.720 7 g 糠醛,室温下搅拌 30 min 后,加入 1.128 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  粉末,持续搅拌 1 h 至产生乳白色乳浊液。在上述混合乳液中加入 0.140 2 g 六亚甲基四胺和 1.890 g F127,转移至 40 °C 恒温水浴中继续搅拌 1 h,至溶液颜色变成蓝绿色,转移至室温继续搅拌 48 h,通过乳液分散法,利用表面活性剂将  $\text{Sn}^{2+}$  均匀分散,使其与碳源前驱体中的负离子基团均匀络合得灰褐色溶胶<sup>[23]</sup>。将得到的溶胶摊平在表面皿中,100 °C 真空干燥聚合 24 h,所得黑色产物经研磨均匀后放入瓷舟,  $\text{N}_2$  气氛保护下高温煅烧,350 °C 保温 3 h,然后分别升温到 500 °C,600 °C 和 700 °C,升温速率  $1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,得到不同热处理温度下的锡/介孔碳纳米复合材料,分别命名为 MC-Sn-500, MC-Sn-600 和 MC-Sn-700。

### 1.3 试样的表征

利用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 分析合成试样的物相、晶体结构、纯度,其旋转阴极用 Cu 靶  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.154178 \text{ nm}$ ),管电流 50 mA,管电压 30 kV,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ ; 采用德国 NETZSCH 公司 STA 409 PC 型热重分析

仪分析复合材料中 Sn 的质量分数;通过日本 Hitachi 公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察试样的颗粒尺寸、形状、表面形貌及分散性;采用日本 JEOL 公司 JEM-2100 透射电子显微镜 (TEM) 表征试样的结构和结晶度等性质;采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 自动吸附仪测试样品的  $N_2$  吸脱附等温 (液氮 77K) 曲线及孔径分布曲线,表征和测试材料的孔结构特征及参数,比表面积按 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程计算,孔径分布按 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 模型计算。

#### 1.4 电池组装及电化学性能测试

将锡/介孔碳纳米复合材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按质量百分比为 8:1:1 在玛瑙研钵中研磨均匀后转移至小烧杯中,以氮甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂,室温磁力搅拌 24 h。所得黑色黏稠浆液均匀涂抹到铜箔集流体上,经 120 °C 真空干燥 24 h,手工滚压,继续真空干燥 6 h 后切成直径 16 mm 的电极片,活性材料  $(3 \pm 0.1)$  mg。在充有高纯氮气的上海米开罗那机电有限公司 Super1220/750 型手套箱中 (氧分压  $0.11 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、水分压  $0.29 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 进行电池的装配,以金属锂片作为对电极和参比电极,电解液为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$  的碳酸乙酯 (EC): 碳酸二甲酯 (DMC) (1:1, V/V) 混合液,隔膜采用 Celgard 2400,采用两电极体系对锡/介孔碳纳米复合材料进行电化学性能的测试和评价。

利用上海辰华仪器有限公司 CHI660C 电化学工作站对电池进行循环伏安 (CV) 测试,评价工作电极的可逆循环性能,测试电压为 0~3.0 V,扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电池的充放电曲线及循环稳定性能由武汉金诺电子有限公司 Land CT2001A 电池程控测试仪测试获得,测试电压为 0~3.0 V,测试电流密度为  $33.33 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用英国 Solartron 公司的 1287 和 1260 频谱分析仪测试电池的交流阻抗,频率变化范围为 0.01~100 kHz,正弦波交流电压扰动信号的幅值为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锡/介孔碳纳米复合材料的表征及分析

以可溶性酚醛树脂为碳源,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为锡源,通过乳液分散法使  $\text{Sn}^{2+}$  均匀分散,将锡基材料原位嵌入具有介孔孔道结构的立体碳骨架中,获得了具有微米尺寸的三维复合负极材料,其 XRD 测试结果见图 1。煅烧温度为 500 °C 时,锡基材料主要以

$\text{SnO}_2$  的形式存在,存在极少量碳热还原产物  $\text{SnO}$  和金属单质 Sn,说明在此温度下  $\text{SnO}_2$  不易被还原。此外,  $\text{SnO}_2$  的特性峰峰型宽化比较明显,峰强度较弱,是由于  $\text{SnO}_2$  结晶度不高且颗粒尺寸小所致。煅烧温度达到 600 °C 时,金属 Sn 相明显增多,  $\text{SnO}$  含量依然很少,说明锡氧化物中  $\text{SnO}$  相作为  $\text{SnO}_2$  和 Sn 的过渡相,其化学性质不稳定,容易被还原成单质金属 Sn。当煅烧温度升至 700 °C 时, Sn 的特征峰强度高且十分尖锐,  $\text{SnO}_2$  的特征峰相对强度明显减弱,大部分  $\text{SnO}_2$  已被还原成 Sn 单质,且具有很高的结晶程度,同时颗粒尺寸略有增大。

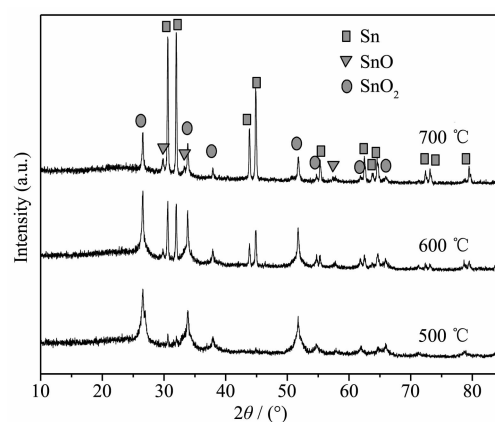


图1 锡/介孔碳纳米复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Tin-based mesoporous carbon nanocomposites

图 2 是锡/介孔碳纳米复合材料在空气气氛下煅烧的热重分析 (TG) 曲线,从 TG 曲线图中可以看到,三样品在 400~550 °C 之间质量大幅损失,这主要是介孔碳的快速氧化分解形成  $\text{CO}_2$  (质量减少) 的过程,在 450 °C 左右质量减少的幅度开始有所下降,从图 1 的 XRD 分析中可以发现,三样品中均有金属 Sn 的存在,在此温度下 Sn 开始快速氧化为

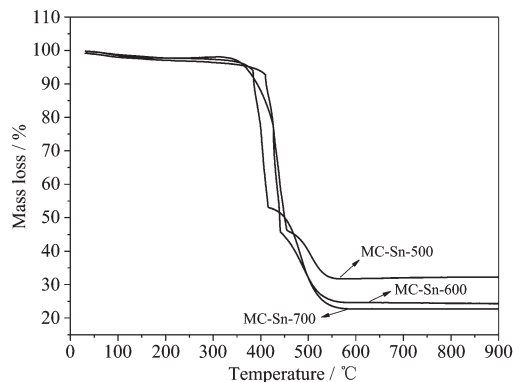


图2 锡/介孔碳纳米复合材料的 TG 图

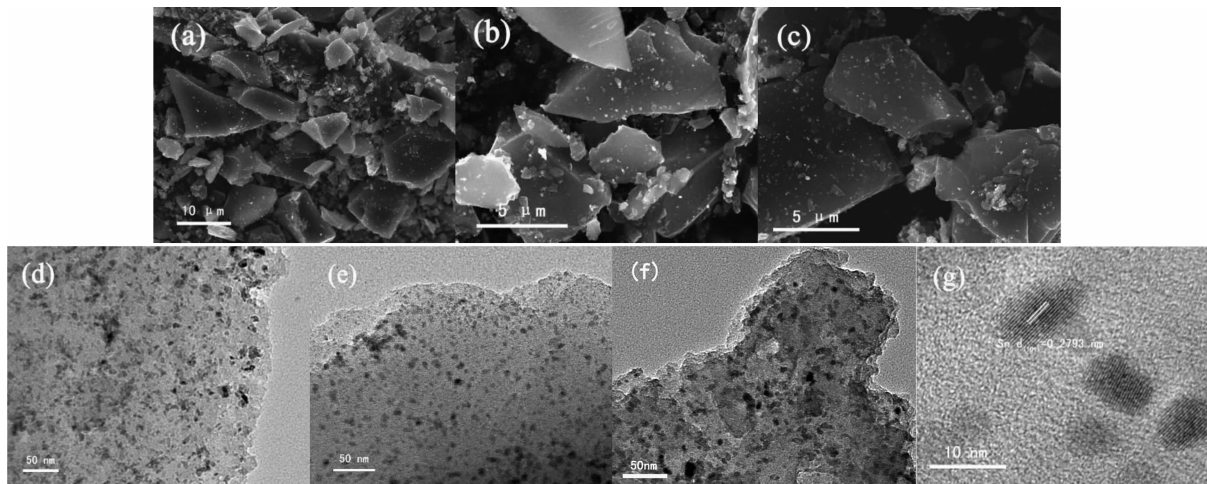
Fig.2 TG curves of Tin-based mesoporous carbon nanocomposites



$\text{SnO}_2$  (质量增加), 从而减缓了质量减少的幅度。550  $^{\circ}\text{C}$  后质量趋于平稳, 复合材料中碳组分完全氧化分解, 锡基材料均被氧化成  $\text{SnO}_2$ , 经煅烧后, MC-Sn-500、MC-Sn-600 与 MC-Sn-700 最后  $\text{SnO}_2$  的质量分数为 32%、25% 与 23%。由于 Sn 在  $\text{SnO}_2$  中的质量分数为 78.8%, 因而可计算得出 Sn 在复合材料中的质量分数分别为 25%、19.7% 与 18.1%。

图 3 为锡/介孔碳纳米复合物前驱体在不同煅烧温度下试样的 SEM、TEM 及 HRTEM 图。从图 3 (a~c) 中可以看出, 以酚醛树脂为碳源, 经不同温度热解后形成的锡碳复合材料均为不规则立体块状形貌, 尺寸大小主要取决于材料的物理粉碎程度, 煅烧温度对其影响不大。图 3(d~g) 中, 锡基纳米颗粒均匀分布在碳骨架中, 表明锡基材料已嵌入于碳材料的立体骨架中。在原位制备过程中,  $\text{Sn}^{2+}$  通过乳液

分散法, 在表面活性剂的作用下均匀分散, 并以离子键的形式结合于碳源前驱体中, 从而使锡基颗粒均匀分布在立体碳基体中。由于锡基材料被束缚在碳结构内, 且与碳骨架结合紧密, 同时, 刚性碳骨架又抑制了锡基活性粒子在热处理过程中的晶体生长, 所以锡基颗粒尺寸被限制在微小的纳米级别, 对应于图 1 的 XRD 上  $\text{SnO}_2$  特征峰型的宽化。图 3 (e~f) 显示, 随着煅烧温度的升高, 锡基材料在碳基体上的嵌入密度有明显的降低, 这与 TG 的测试结果相一致, 同时颗粒尺寸也略有增大。在前面 XRD 分析中, 我们知道由于热处理温度的升高,  $\text{SnO}_2$  将被还原成单质 Sn, 而金属 Sn 在高温条件下容易气化, 以气态的形式脱离了碳基体从而降低了其质量分数, 同时颗粒尺寸的增大也与 XRD 上衍射峰的尖锐化相对应。如图 3(f) 所示, MC-Sn-700 中碳基体上



(a), (b), (c) SEM images of MC-Sn-500, MC-Sn-600 and MC-Sn-700; (d), (e), (f) TEM images of MC-Sn-500, MC-Sn-600 and MC-Sn-700; (g) HRTEM images of MC-Sn-700

图 3 锡/介孔碳纳米复合材料的 SEM、TEM 及 HRTEM 图

Fig.3 SEM, TEM and HRTEM image of tin-based mesoporous carbon nanocomposites

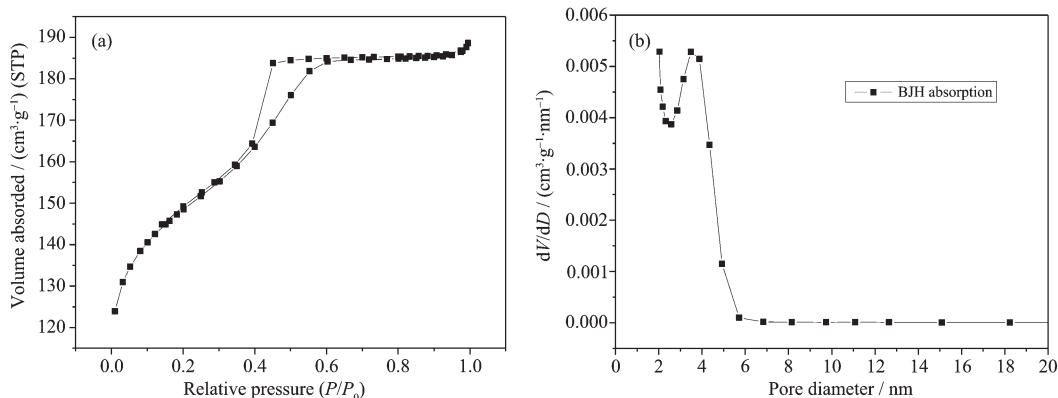


图 4 在  $\text{N}_2$  气氛下 600  $^{\circ}\text{C}$  煅烧的锡/介孔碳纳米复合材料的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线(a)和吸附孔径分布曲线(b)

Fig.4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms (a) and the corresponding pore size distribution (b) for tin-based mesoporous carbon nanocomposites calcined at 600  $^{\circ}\text{C}$  in  $\text{N}_2$  atmosphere

出现了部分 Sn 气化后留下的明显空隙。图 3 (g) 为 MC-Sn-700 的高分辨晶格相图, 表明 Sn 颗粒的结晶度高, 其粒径在 5 nm 左右。

高的比表面积和丰富的介孔孔道有利于电解液的渗透和保持, 使其可以充分浸润被网络孔道所包围的锡基材料, 保证锡基材料和电解液良好的界面接触, 提高了活性材料在可逆嵌脱过程中  $\text{Li}^+$  的交换和传递。选取试样 MC-Sn-600 来评价锡/介孔碳纳米复合材料的孔道特性, 氮气吸脱附测试结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, MC-Sn-600 的  $\text{N}_2$  吸脱附等温回线属于典型的 IV 型曲线, 并具有明显的 H1 型滞后环, 相应的  $P/P_0$  仅在 0.4~0.6 有体积吸收, 表明了 MC-Sn-600 具有较为典型的介孔孔道结构, 其比表面积为  $488.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据 BJH 原理计算的吸附孔径分布曲线如图 4(b) 所示, 平均孔径为 3.5 nm。

## 2.2 锡/介孔碳纳米复合材料的电化学性能分析

图 5 为 MC-Sn-500、MC-Sn-600 和 MC-Sn-700 3 个试样组成电极的充放电测试曲线和循环容量保持曲线。首次放电容量分别为 1 416.7、1 125.8 和

1 082.6  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 对应的充电容量为 498.6、637.2 和 616.6  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 不可逆容量分别为 65%、44% 和 43%。首次循环中, 锡/介孔碳纳米复合材料不可逆容量损失主要来源于  $\text{SnO}_2$  活性材料向 Sn 和  $\text{Li}_2\text{O}$  的转化及高比表面积碳材料表面惰性 SEI 膜 (电解质钝化膜) 的形成。在 MC-Sn-600 和 MC-Sn-700 中, 由于原位制备过程中已经将部分  $\text{SnO}_2$  碳热还原成为 Sn 单质, 不再需要电化学还原, 因此不可逆容量损失有所降低。在循环进行初期, 如图 5(d) 所示, 3 个试样的循环容量衰减比较明显, 可逆效率较低, 形成容量损失的主要因素各异。对于 MC-Sn-500 来说, 主要是由于其电导率低及  $\text{SnO}_2$  嵌入含量过高使得嵌锂不充分, 更多电流密度用于了  $\text{SnO}_2$  还原成 Sn 的过程, 减少了后续  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的嵌锂容量, 导致循环比容量最小。在 MC-Sn-600 中, 锡基活性材料含量依然很高, 碳骨架结构抑制了  $\text{SnO}_2$  的电化学还原和  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的合金化过程中形成的体积膨胀, 导致体积应力难以释放, 使得锡基活性材料的比容量不能充分被利用, 循环不稳定。MC-Sn-700 具有相对高的电导率和 Sn 气化留下的充裕空间, 同时主体

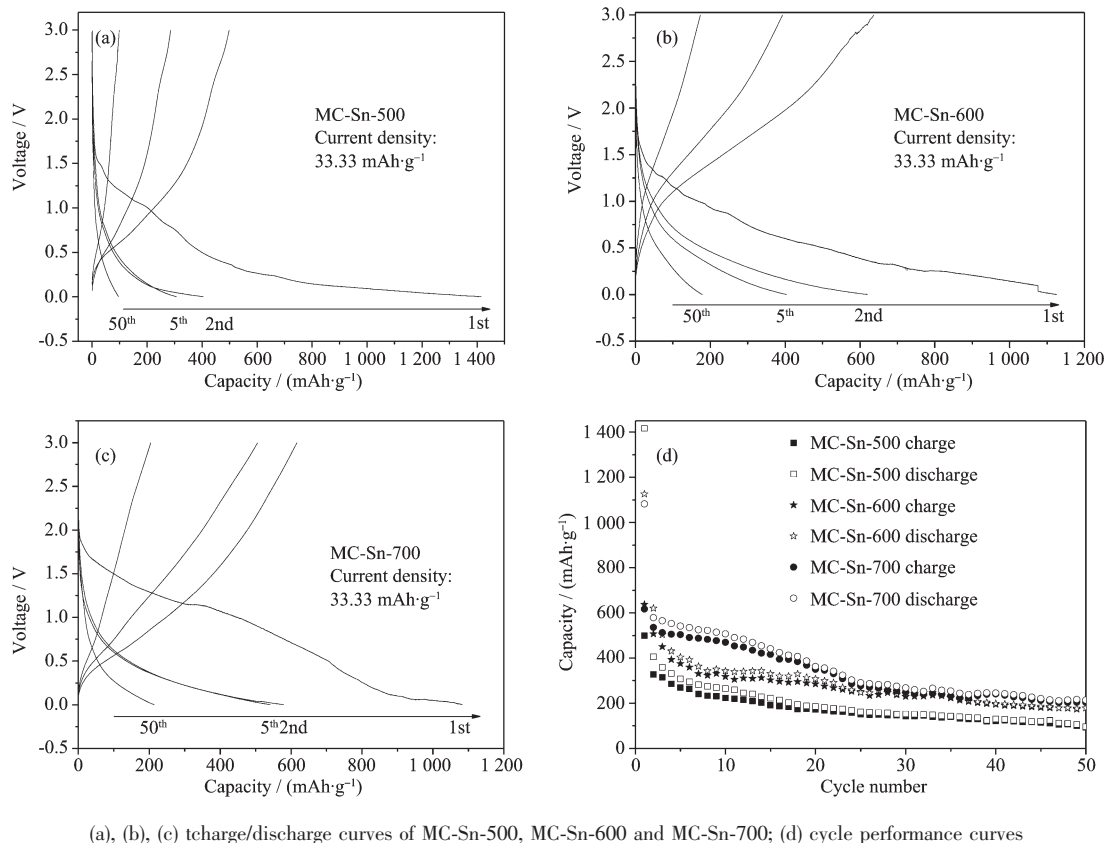
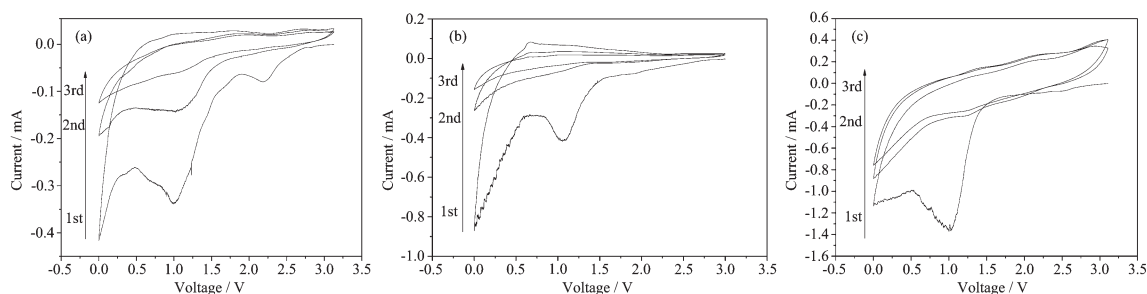


图 5 锡/介孔碳纳米复合材料的充放电曲线和循环容量保持曲线

Fig.5 Charge/discharge and cycle performance curves of the tin-based mesoporous carbon nanocomposites

图 6 锡/介孔碳纳米复合材料的 CV 曲线,扫描速度  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ Fig.6 Cyclic voltammograms of the tin-based mesoporous carbon nanocomposites with scan rate  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 

相为碳热还原而形成的  $\text{Sn}$ , 虽然从 TG 热重分析及 TEM 图中均可发现其活性物质嵌入含量最低, 但是其对活性物质的利用率最高, 所以循环比容量最大。然而, 碳骨架的刚性一定程度上还是不能及时释放  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的体积应力, 导致循环初期循环效率不高以及循环容量的损失。在经过大约 20 个循环后, 3 个试样的循环比容量基本维持稳定, 循环效率接近 100%, 随着循环的进行, 电解液渐渐渗透并浸润了碳骨架结构的内部孔道同时碳骨架对嵌脱锂反应所产生的体积膨胀有了适应, 而未被利用的活性材料成为了电极的死区不能被再利用, 使得整个反应体系逐渐趋于了稳定。50 个循环后, 3 个试样的放电比容量分别为  $92.8$ 、 $178.3$  和  $203.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 6 为锡/介孔碳纳米复合材料前三次循环伏安(CV)曲线。图 6(a)为 MC-Sn-500 的 CV 曲线, 在第一个循环还原扫描过程中, 在  $2.25 \text{ V}$ 、 $1.0 \text{ V}$  及  $0.5 \sim 0 \text{ V}$  出现了 3 个明显的还原宽峰, 分别对应于碳材料表面 SEI 膜的形成、 $\text{SnO}_2$  转化为  $\text{Sn}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的初始合金化过程<sup>[24-26]</sup>。虽然 MC-Sn-500 中  $\text{SnO}_2$  的嵌入含量明显高于 MC-Sn-600 和 MC-Sn-700, 但是对比图 6(b)和(c)中  $1.0 \text{ V}$  和  $0.5 \sim 0 \text{ V}$  所对应的还原峰值电流, MC-Sn-500 的峰值电流最小, 说明实际参与转化的锡基活性材料最少, 较差的电子传输能力影响了活性材料的实际应用率。第二循环扫描过程中, 在  $1.0 \text{ V}$  左右仍然出现了明显的宽峰, 说明  $\text{SnO}_2$  被还原成  $\text{Sn}$  的过程仍然在进行, 主要原因是  $\text{SnO}_2$  嵌入密度过高, 压缩了碳结构内部的介孔孔道, 使得电解液向材料内部渗透比较缓慢, 随着电解液浸润, 材料内部的  $\text{SnO}_2$  活性颗粒在第二个循环中才能被利用。从图 6(a)中可以发现, 还原峰值电流从第一个循环到第三个循环有明显的降低, 第二个循环与第三个循环的氧化峰值电流基本保持不变, 由  $\text{SnO}_2$  还原所得的  $\text{Sn}$  在嵌入锂后所形成

的  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金中只有一小部分参与了后续的可逆嵌脱过程, 表明 MC-Sn-500 的可逆性能较差。图 6(b)和(c)分别为 MC-Sn-600 和 MC-Sn-700 的 CV 曲线, 在首次循环扫描过程中仅在  $1.0 \text{ V}$  左右和  $0.5 \sim 0 \text{ V}$  出现了还原宽峰, 相比 MC-Sn-500 无 SEI 膜引起的峰型, 其原因可以归结为材料高电导率增强了锡基材料反应的电化学活性, SEI 膜形成的弱还原电流被掩盖。经过首次循环后, 复合体系逐渐趋于稳定, MC-Sn-700 展现出更好的循环稳定性能, 主要得益于其电导率高,  $\text{Sn}$  的气化使碳骨架内部空间得以扩充, 并且大部分  $\text{SnO}_2$  在热处理过程中已被还原成  $\text{Sn}$ , 避免了电化学还原所引起的电极结构的变化, 从而提高了电极反应体系的稳定性, 电化学性能有了明显提高。

图 7 为锡/介孔碳纳米复合材料的交流阻抗谱图。三样品的曲线均呈现典型的 Nyquist 半圆和 Warburg 阻抗。利用阻抗谱分析软件对阻抗数据进行分析, 模拟出的等效电路图如图 8 所示。图中  $R_s$  为液相电阻, CPE 代表电极和溶液之间的非均相界面形成的双电层电容,  $R_{ct}$  表示电荷传输电阻,  $W_o$  为扩散阻抗。通过该模型, 我们利用 Zview 软件计算出

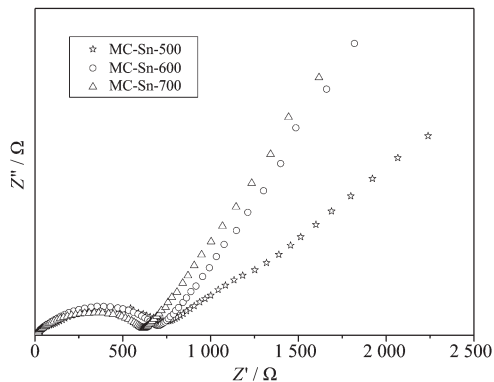


图 7 锡/介孔碳纳米复合材料的交流阻抗谱图

Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the tin-based mesoporous carbon nanocomposites



电极过程参数,列于表 1 中,其中  $\sigma$  为 Warburg 系数<sup>[27]</sup>。

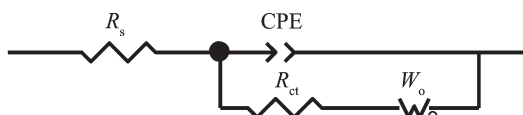


图 8 锡/介孔碳纳米复合材料的交流阻抗图谱的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit representing electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the tin-based mesoporous carbon nanocomposites

表 1 锡/介孔碳纳米复合材料的交流阻抗分析结果  
Table 1 Analysis data of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the tin-based mesoporous carbon nanocomposites

| Sample    | $R_s / \Omega$ | CPE / $\mu\text{F}$ | $R_{ct} / \Omega$ | $\sigma / (\Omega \cdot \text{s}^{-1/2})$ |
|-----------|----------------|---------------------|-------------------|-------------------------------------------|
| MC-Sn-500 | 21.1           | 198.2               | 735               | 0.257                                     |
| MC-Sn-600 | 24.5           | 182.0               | 683               | 0.336                                     |
| MC-Sn-700 | 25.2           | 179.3               | 615               | 0.342                                     |

从表 1 中可以看到,随着热处理温度的升高,酚醛树脂的碳化程度提高,同时锡基材料逐渐从  $\text{SnO}_2$  向金属单质 Sn 转化,由于金属的导向性明显优于金属氧化物,综合两方面有利条件,样品工作电极的  $R_{ct}$  依次变小,其电化学反应中电荷传输阻抗逐渐变小,MC-Sn-700 工作电极的  $R_{ct}$  最小(615  $\Omega$ ),电导率最佳,电池体系中电子的传递阻力也最小,这与图 7 高频区中电极对应的半圆弧依次变小相对应。低频区的 Warburg 阻抗体现了  $\text{Li}^+$  在工作电极中扩散能力,在标准可逆体系条件下,其斜率应为  $45^\circ$ 。对比 3 个试样可以发现,MC-Sn-700 与 MC-Sn-600 的 Warburg 系数比较接近,图 7 中 Warburg 阻抗曲线斜率也接近  $45^\circ$ ,表明电极均具有良好的准可逆性,而 MC-Sn-500 的 Warburg 系数相对较小,Warburg 阻抗曲线斜率也偏离  $45^\circ$  较大,呈现出较为明显的不可逆特征。我们认为 MC-Sn-500 中碳骨架结构的电导率较低,不利于电子的快速传递,使得  $\text{Li}^+$  与锡基材料反应过程中电子得不到及时的补充。从 MC-Sn-500 的 TEM(图 3(e))中可以发现,锡基材料在碳骨架中嵌入的含量很高,容易压缩碳材料内部的介孔孔道导致电解液不易渗透,同时  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金化储锂过程中的体积膨胀不仅受到了碳骨架的制约,而且也受到锡基颗粒彼此之间的抑制,使得储锂过程更难进行,影响了  $\text{Li}^+$  的可逆嵌脱。

### 3 结 论

本文以间苯二酚和糠醛聚合而成的可溶性树脂为碳源,利用表面活性剂 F127,通过乳液分散法将锡源  $\text{Sn}^{2+}$  均匀分散,使其与碳源前驱体中的负离子基团均匀配位,经热处理后,模板剂碳化分解制备了锡/介孔碳纳米复合材料。该纳米复合材料中锡基材料以  $\text{SnO}_2$ - $\text{SnO}$ -Sn 三相并存,在介孔碳骨架中嵌入密集,分布均匀,粒径小于 5 nm。该纳米复合材料中的介孔碳骨架很好地缓解了锡基材料的膨胀并抑制其团聚,使其均匀分散,起到了骨架支撑作用并提供了电子和  $\text{Li}^+$  传导的稳定通道,同时介孔碳高比表面积和丰富的介孔孔道结构有利于电解液的渗透和保持,高分散、纳米级的锡基材料又提供了更多的电化学反应活性点,从而使材料表现出了较好的电化学性能。700  $^\circ\text{C}$  热处理后的锡/介孔碳纳米复合材料,经过 50 次循环后,实际比容量可维持在 200  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  以上,是较为理想的锂离子电池负极材料。

### References:

- [1] Ning J J, Jiang T, Men K K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:14140-14144
- [2] Lou X W, Wang Y, Yuan C L, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**: 2325-2329
- [3] Chen Z X, Qian J F, Ai X P, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **189**:730-732
- [4] Chen S Q, Chen P, Wu M H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**:1302-1306
- [5] Guo B K, Shu J, Tang K, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**177**: 205-210
- [6] ZHANG Hui-Juan(张慧娟), SONG Huai-He(宋怀河), ZHOU Ji-Sheng(周继升), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(5):1259-1263
- [7] Wang Z Y, Fierke M A, Stein A. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**:A658-A663
- [8] Derrien G, Hassoun J, Panero S, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**:2336-2340
- [9] Moon T, Kim C, Hwang S T, et al. *Electrochem. Solid-State Letter.*, **2006**,**9**:A408-A411
- [10] QI Zhi(齐智), WU Feng(吴锋). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(2):233-238
- [11] Jung Y S, Lee K T, Ryu J H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(7):A1452-A1457
- [12] Qiao H, Zheng Z, Zhang L Z, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**,

- 43**:2778-2784
- [13]Lee K T, Jung Y S, Oh S M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125** (19):5652-5653
- [14]Yu Y, Gu L, Wang C L. *Angew. Chem.*, **2009**,**21**:6607-6611
- [15]Wang Y, Wu M H, Jiao Z, et al. *J. Chem. Mater.*, **2009**,**21** (14):3210-3215
- [16]Wang G X, Wang B, Wang X L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:8378-8384
- [17]Zhang L S, Jiang L Y, Yan H J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:5462-5467
- [18]Li Y M, Lü X J, Lu J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114** (49):21770-21774
- [19]Aifantis K E, Brutti S, Hackney S A, et al. *Electrochem. Acta*, **2010**,**55**:5071-5076
- [20]Fan J, Wang T, Yu C Z, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:1432-1436
- [21]HE Zhe-Qiang(何则强),LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):813-816
- [22]Long D H, Lu F, Zhang R, et al. *Chem. Commun.*, **2008**, **23**:2647-2649
- [23]LI Xiu-Hua(李秀花), HUANG Hua-Cheng(黄华成), LING Ling(凌玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):781-784
- [24]Lou X W, Li C M, Archer L, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:1-4
- [25]Lou X W, Chen J S, Chen P, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**: 2868-2874
- [26]Chen J S, Cheah Y L, Chen Y T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:20504-20508
- [27]CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论). Beijing: Science Press, **2002**.20-36