

网格结构 SnO₂ 纤维的制备及其储锂性能

吁 霁* 魏海燕 李 丽 杨震宇 蔡建信

(南昌大学化学学院, 南昌 330031)

摘要: 采用静电纺丝技术由不同浓度纺丝液制备了 SnO₂-PVP 纤维, 并分别在氩气和空气中煅烧后获得 SnO₂ 纤维和 SnO₂-C 纤维。物化性能表征表明所合成的 SnO₂ 纤维及 SnO₂-C 纤维具有特殊的网格结构, 存在较多空隙能有效缓冲 SnO₂ 充放电过程中剧烈的体积变化, 因而样品具有比 SnO₂ 纳米颗粒更好的储锂性能。SnO₂-C 纤维中含有较多的 C 具有较好的倍率性能, 但放电容量较低。SnO₂ 纤维具有较高的放电容量, 同时具有较好的循环稳定性。在电流密度为 0.4、0.8、1.6、2.4 和 4 A·g⁻¹, 10 次循环后放电容量分别达到 1 372、832、685、642 和 599 mAh·g⁻¹, 且当电流密度回落至 0.4 A·g⁻¹ 时放电容量可恢复到 1 113 mAh·g⁻¹; 另外在电流密度 1.6 A·g⁻¹ 下充放电 200 次后纤维的放电容量仍可达到 613 mAh·g⁻¹、库伦效率接近 100%, 表现出极好的倍率性能和循环稳定性。

关键词: 锂离子电池; SnO₂ 纤维; SnO₂-C 纤维; 负极材料; 静电纺丝

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)10-1792-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.232

Preparation and Lithium Storage Properties of Grid-like SnO₂ Fibers

YU Ji* WEI Hai-Yan LI Li YANG Zhen-Yu CAI Jian-Xin

(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: SnO₂ fibers and SnO₂-C fibers were synthesized through electrospun technology and calcined under air or Ar atmosphere. Samples were characterized by different methods. The results showed that SnO₂ fibers and SnO₂-C fibers have a grid-like structure, which can effectively alleviate the disadvantages caused by the huge volume change of SnO₂ during charging-discharging process. SnO₂-C fibers showed a better electrochemical performance than SnO₂ nanoparticles, but worse than that of SnO₂ fibers. SnO₂ fibers could discharged a much high capacity and had a good rate performance and long cycle life at the same time. After working at the current density of 0.4, 0.8, 1.6, 2.4 A·g⁻¹ and 4 A·g⁻¹ for 10 cycles, SnO₂ fibers could still discharge a capacity of 1 372, 832, 685, 642 and 599 mAh·g⁻¹. And when the current density went back to 0.4 A·g⁻¹, its capacity could arrive 1 113 mAh·g⁻¹ again. Furthermore, the SnO₂ fibers could also release a high discharge capacity of 613 mAh·g⁻¹ and almost 100% coulomb efficiency after 200 cycles at the current density of 1.6 A·g⁻¹, showing an excellent electrochemistry performance.

Keywords: lithium-ion battery; SnO₂ fibers; SnO₂-C fibers; anode material; electrospinning

锂离子电池因其优异的电化学性能一直受到国内外研究者的关注, 被认为是纯电动及混合动力汽车最有前途的储能装置^[1]。锂离子电池负极材料的

储锂性能是影响电池整体性能的关键因素之一, 是各国研究人员和电芯生产商关注的焦点。目前商业化的负极材料仍然以石墨基材料为主, 但其本身固

收稿日期: 2018-04-16。收修改稿日期: 2018-07-19。

国家自然科学基金(No.51662029, 21365013)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yuji@ncu.edu.cn

有的缺点, 如比容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)偏低、充电过程中易形成锂枝晶等不能满足未来新能源汽车对高能量密度和高安全性锂离子电池的需求^[2-3]。金属氧化物 SnO_2 因具有较高的比容量、较低的毒性以及低成本等优点成为石墨基负极材料最有潜力的替代材料之一。 SnO_2 的储锂机理是合金化反应, 即 Sn 与 Li 形成合金 Li_xSn , 类似合金化反应的材料还有 P、Bi 和 Sb^[4-5]。这些材料的共性是导电性差、首次充放电库仑效率低、材料充放电过程中体积变化(超过 200%)剧烈导致粉化和团聚使材料的稳定性较差^[6-8]。针对以上问题, 国内外许多研究人员从形貌控制^[9-14]、减小粒径^[15]以及与其它材料复合^[16-17]等方面对 SnO_2 进行改性以提高其电化学性能。通过控制形貌可使 SnO_2 结构有序化、孔隙率增加有利于电解液浸润和离子传输, 增加活性材料储锂位点; 材料粒径纳米化可以稳定脱嵌锂过程中自身的形貌, 削弱体积膨胀带来的不利影响; 复合材料可以增加 SnO_2 的导电性, 同时给予缓冲空间提高复合材料的稳定性。本文采用静电纺丝技术^[18-20]制备了网络结构的 SnO_2 纤维及 SnO_2 -C 纤维, 并与市售 SnO_2 纳米颗粒对比表征。结果表明实验所制备的 SnO_2 纤维表现出了优异的储锂性能以及循环稳定性。

1 实验部分

1.1 SnO_2 纤维和 SnO_2 -C 纤维的制备

实验所用药品 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_n=1\,300\,000$)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯。首先称取一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入适量的乙醇和 DMF 混合液搅拌 2 h, 然后再加入适量 10%(w/w)PVP 的乙醇溶液, 继续搅拌 4 h 得到 PVP/ Sn^{2+} 纺丝液。将上述溶液通过静电纺丝法制备 SnO_2 -PVP 纤维。通过控制纺丝液中 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数(2%, 5%, 8%)制备了不同浓度的 SnO_2 -PVP 纤维, 分别标记为 2% - SnO_2 -PVP、5% - SnO_2 -PVP 和 8% - SnO_2 -PVP。静电纺丝的参数为: 电压 12.5 kV、流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 、接收距离 10 cm。将纤维置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 10 h 除去多余的溶剂和水, 随后将其置于管式炉中于空气或氩气中煅烧。在空气中煅烧时, 先以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热至 220 °C 并保持 3 h, 然后再以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热至 600 °C 保持 3 h, 最后自然冷却至室温得到 SnO_2 纤维; 在氩气中煅烧时, 先将纤维于空气中预氧化, 再于氩气中煅烧。预氧化过程以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热至 150 °C 保持 4

h, 然后再以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热至 240 °C 保持 2 h, 冷却至室温。最后于氩气中以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热至 600 °C 保持 3 h, 自然冷却至室温, 即得产物 SnO_2 -C 纤维。

1.2 材料的表征及电化学性能测试

纤维的主要成份、晶形结构由 XRD(XD-3 型 X 射线衍射仪, 北京普析仪器有限责任公司)表征, Cu 靶 $K\alpha_1$, 波长 0.154 06 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过热重法(TGA/DSC 3+型热重分析仪, Mettler Toledo 公司)分析产物质量随温度变化的特征, 测试温度从室温到 800 °C, 灵敏度 0.1 μg 。热重实验在空气气氛中进行, 升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。借助 TEM(Tecnai G2 F20 型, Philips-FEI 公司), 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.24 nm 和 SEM(Quanta 200F 型, Philips-FEI 公司)观察产物的形貌, 加速电压 200 V~30 kV 连续可调。

产物的储锂性能由 CR2025 扣式电池测试。充放电数据由深圳 Neware 电池测试系统采集, 循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)由普林斯顿 PARSTAT 2273 型电化学工作站测试。将质量比为 84:10:6 的活性物、导电剂和粘结剂混合。以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 在球磨机中球磨 3~6 h, 制成均匀的浆料, 然后将其涂覆在干净的铜箔上, 烘干、辊压后冲切成直径 16 mm 的圆形极片, 并在真空干燥箱中 80 °C 干燥 12 h 以上备用。以金属锂片为对电极, 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)体积比 1:1), 在充满高纯氩气的手套箱中将上述材料组装成半电池。

2 结果与讨论

2.1 产物的物化特征

图 1(a)为 PVP、8% - SnO_2 -PVP 和 8% - SnO_2 -C 纤维的热重(TG)曲线。如图所示纯 PVP 膜有 2 个比较明显的失重过程, 其中 25~114 °C 间的失重是样品中的水以及溶剂的挥发过程, 323~478 °C 间的失重是 PVP 的热分解造成的。此后样品保持恒重, 说明 PVP 在 478 °C 以上能分解完全。8% - SnO_2 -PVP 纤维的失重曲线与纯 PVP 的失重曲线类似, 先是样品中水及溶剂的挥发, 250~330 °C 间的失重是由水解产物热分解生成 SnO_2 引起的, 330~530 °C 间的失重是由 PVP 热分解引起的。8% - SnO_2 -PVP 纤维中 PVP 完全热分解的温度较纯 PVP 热分解温度稍高, 其原因可能是由热解生成的 SnO_2 与 PVP 之间界面的相互

作用、较好的兼容性以及物理渗透性使得 PVP 热分解的温度升高^[9]。依据 TG 测试的结果,实验将纤维最终煅烧温度设定为 600 °C,时间 3 h。

图 1(b)是将 2%-SnO₂-PVP, 5%-SnO₂-PVP 和 8%-SnO₂-PVP 纤维分别在空气和氩气中高温煅烧后所得产物 2%-SnO₂, 5%-SnO₂, 8%-SnO₂ 纤维和 2%-SnO₂-C, 5%-SnO₂-C, 8%-SnO₂-C 纤维的 XRD 图。所有样品在 $2\theta=26.7^\circ$ 、 33.7° 、 51.5° 和 65.5° 处都可观察

到归属于 SnO₂ 四面体金红石结构的 (110)、(101)、(211) 和 (310) 晶面特征衍射峰^[20], 与标准卡片 PDF No.41-1445 一致。空气中煅烧所得产物中未发现其它杂质的衍射峰, 说明样品经煅烧处理后最终产物是 SnO₂。氩气中煅烧产物未见明显的 C 衍射峰, 其原因可能是 C 以无定形的形式存在。

图 2 (a~c) 分别是 3 种不同前驱体浓度制备的 SnO₂-PVP 纤维 SEM 图。从图中可以看出, 纤维的结

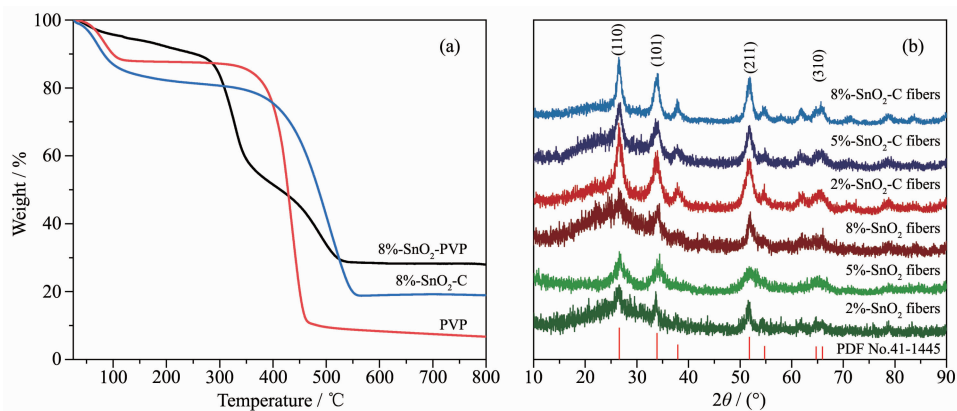
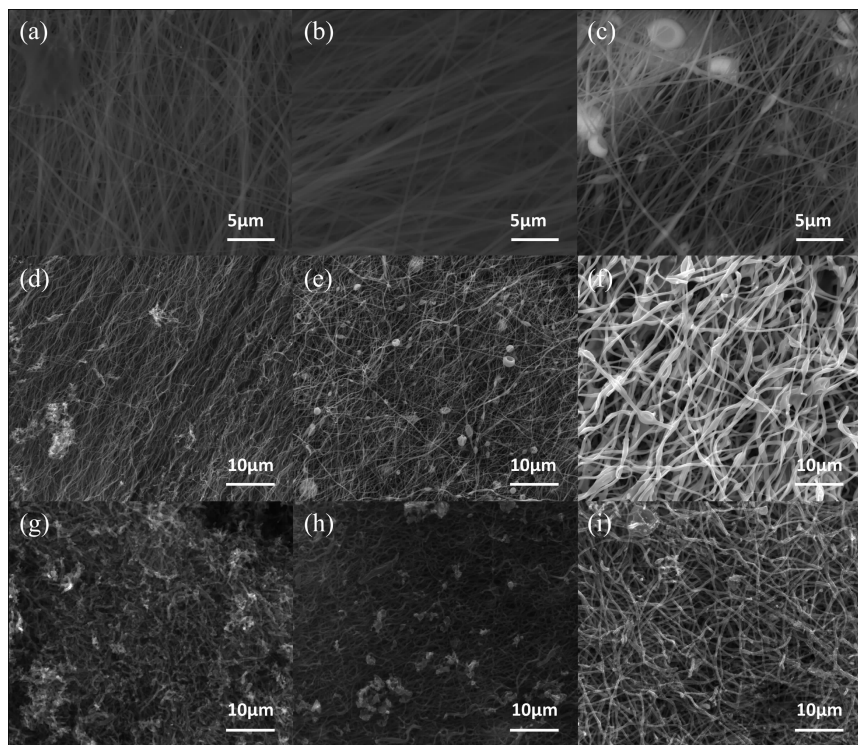


图 1 (a) PVP, 8%-SnO₂-PVP 和 8%-SnO₂-C 纤维的 TG 曲线; (b) 不同前驱体浓度制备的 SnO₂ 纤维和 SnO₂-C 纤维的 XRD 图
Fig.1 (a) TG curves of the PVP, 8%-SnO₂-PVP and 8%-SnO₂-C fibers; (b) XRD patterns of the SnO₂ and SnO₂-C fibers prepared by different concentrations of precursor



(a) 2%-SnO₂-PVP, (b) 5%-SnO₂-PVP and (c) 8%-SnO₂-PVP fibers; (d) 2%-SnO₂, (e) 5%-SnO₂ and (f) 8%-SnO₂ fibers; (g) 2%-SnO₂-C, (h) 5%-SnO₂-C and (i) 8%-SnO₂-C fibers

图 2 不同纤维样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of different fibers

构清晰,直径分布均一。因 PVP 的存在,纤维表面比较光滑。另外,随着 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数从 2% 增加到 5% 和 8%, 纤维直径分别从 400 nm 增加到 500 和 800 nm, 且由于浓度的增加纤维中出现了交联现象和大小不均的颗粒, 实验发现若 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数继续增加则不能形成纤维状产物。

将 SnO_2 -PVP 纤维在空气中 600 °C 煅烧 3 h 后得到 SnO_2 纤维的 SEM 如图 2(d~f) 所示。纤维煅烧后表面因 PVP 的分解变得粗糙, 并有一定程度的弯曲。而且纤维的直径也由煅烧前的 400、500 和 800 nm 缩小到 160、250 和 700 nm。图 2(g~i) 是 SnO_2 -PVP 纤维在氩气中 600 °C 煅烧 3 h 后所得 SnO_2 -C 纤维 SEM 图。因为氩气的保护, PVP 烧结为 C 保留在产物中形成 SnO_2 -C 复合物。与空气中煅烧所得产物一样, 氩气中煅烧产物也发生了弯折现象, 所得 SnO_2 -C 纤维直径也缩小到 180、220 和 400 nm。并且由于 C 的存在纤维存在断裂现象, 当纺丝液中锡的含量增加时断裂现象有所缓解。

2.2 电化学性能表征

图 3(a~c) 是在电压窗口为 0.01~2.5 V, 电流密度为 $0.08 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时样品 8%- SnO_2 纤维、8%- SnO_2 -C 纤维和 SnO_2 纳米颗粒前 3 次充放电曲线。3 个样品的首次放电曲线均在约 0.9 V 左右都有一个明显的平台, 它对应于活性材料不可逆的生成金属 Sn ($\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$) 以及 SEI 膜的形成, 该过程使材料的首次不可逆容量非常大, 通常可以采用预锂化技术减少不可逆容量损失^[2]。随后的充放电过程, 样品的充放电平台降至 0.5 V 左右, 此为金属 Sn 与 Li^+ 的合金化和去合金化过程。8%- SnO_2 纤维前 3 次放电容量分别为 1 549, 987 和 938 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于 8%- SnO_2 -C 纤维的 894, 510, 427 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 SnO_2 纳米颗粒的 1 034, 278, 205 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图中可以看出 8%- SnO_2 纤维和 8%- SnO_2 -C 复合纤维的容量衰减速度明显低于 SnO_2 纳米颗粒。这是因为纤维状活性材料具有纵横交错的网格结构, 为 SnO_2 充放电过程中的剧烈体积变化提供了缓冲空间, 抑制了

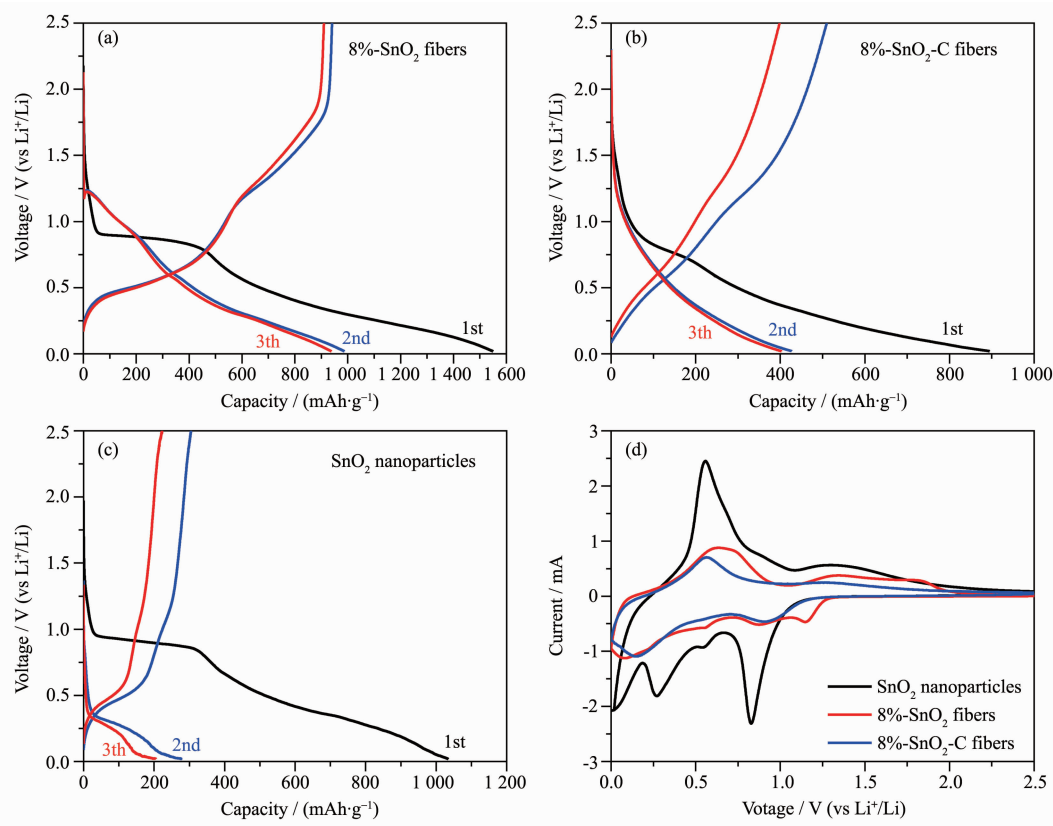


图 3 在电流密度为 $0.08 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 (a) 8%- SnO_2 纤维, (b) 8%- SnO_2 -C 纤维, (c) SnO_2 纳米颗粒的前 3 次充放电曲线; (d) 样品的循环伏安曲线

Fig.3 Charge/discharge curves at the first three cycles of (a) 8%- SnO_2 fibers, (b) 8%- SnO_2 -C fibers and (c) SnO_2 nanoparticles at the current density of $0.08 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) CV curves of the samples

SnO_2 的粉化现象带来的危害,使其容量衰减速度减缓,进而延长电极的使用寿命^[23]。另外,8%- SnO_2 -C 纤维中由于含有大量的 C,约 60%(w/w)(图 1(a)),导致材料的放电容量较 8%- SnO_2 纤维低,并且由于纤维多有断裂现象,因而不能提供很好的缓冲作用,使材料的容量衰减速度也较 8%- SnO_2 纤维要快。

为了更深入地了解 SnO_2 的电化学行为,对 SnO_2 纳米颗粒、8%- SnO_2 纤维和 8%- SnO_2 -C 纤维进行循环伏安测试。测试参数:电压范围 0.01~2.5 V,扫描速度 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,测试结果如图 3(d)所示。3 个样品 CV 曲线与文献报道^[24]中有关 SnO_2 材料的循环伏安行为基本一致。3 个样品在 0.55~0.85 V 处的还原峰对应于体系中电解液的分解、SEI 膜的形成和 SnO_2 还原为金属 Sn 的过程(部分可逆,是 SnO_2 首次不可逆容量损失的主要原因)。0.02~0.25 V 处的还原峰,如 SnO_2 纳米颗粒出现在 0.017 和 0.25 V 左右、 SnO_2 纤维出现在 0.08 V 左右是锂锡合金化反应生成 $\text{Li}_x\text{Sn}(0 \leq x \leq 4.4)$ 和 Li^+ 嵌入 C 层的过程。0.18 和 0.67 V 左右的氧化峰对应锂锡去合金化过程。样品 8%- SnO_2 纤维在 1.2 V 处出现的还原峰也是由于 SnO_2 与 Li^+ 反应引起的^[25]。样品 SnO_2 纳米颗粒和 8%- SnO_2 纤维在 1.32 和 1.87 V 的 2 个氧化峰可解释为反应 $\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- = \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ 逆反应造成的^[26],该反应为部分可逆反应,表现为在电压 1.2 V 以上有一定的容量贡献,不过从图 3(a~c)来看,这部分容量贡献在逐渐变小。另外,样品 8%- SnO_2 -C 纤维中由于 SnO_2 的含量少在 1.32 和 1.87 V 处没有出现明显的氧化峰。

图 4 是 8%- SnO_2 纤维的 TEM 图以及 SnO_2 纳米的 SEM 图。从图中可以看出, SnO_2 纤维是由直径约 50 nm 的 SnO_2 纳米粒子组成,且直径比图 4(b)中所

示的市售的 SnO_2 纳米颗粒直径小(约 150 nm)。纳米尺度的 SnO_2 缩短了锂离子扩散的路径,同时提高了电解液的浸润程度使材料具有较好的倍率性能和容量发挥,而纤维的网络结构能够在电极充放电过程中为 SnO_2 提供足够缓冲空间,使材料具有更长的工作寿命^[27]。

图 5(a)为不同条件制备的 SnO_2 纤维及 SnO_2 -C 纤维在电流密度为 0.4、0.8、1.6、2.4 和 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时充放电 10 次的容量曲线。从图中可以看到 2%- SnO_2 纤维样品具有更高的放电容量,其在低电流密度 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时最高放电容量高达 $2094 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且在不同电流密度下充放电 10 次后放电容量分别达到 1372、832、685、642、599 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并且当电流密度恢复至 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量可恢复到 1113 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,具有较好的容量恢复能力和倍率性能。5%- SnO_2 和 8%- SnO_2 纤维的放电容量稍低,不过在高电流密度时 5%- SnO_2 纤维的放电容量较 2%- SnO_2 纤维的放电容量高,说明该样品具有更好的倍率性能。 SnO_2 -C 复合纤维虽然在不同电流密度下充放电时具有较好的容量保持率,但整体上容量较不含 C 的 SnO_2 纤维低很多,如电流密度 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,3 个不同前驱体浓度制备的样品放电容量分别为 288、267 和 358 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与 C 材料的放电容量相当,热重实验已经证明在 SnO_2 -C 纤维中 C 是主要成分, SnO_2 含量较少导致复合材料的放电容量降低。图 5(a)中插图是以样品在电流密度 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 10 次后的放电容量为基准,其它电流密度下循环 10 次后的放电容量归一化后示意的容量衰减速率,可以看出 5%- SnO_2 纤维在不同电流密度下充放电时衰减速率最慢,但放电容量较 2%- SnO_2 纤维低。这是纤维直径与材料粉化的综合作用造成的,2%- SnO_2 纤维的直径较小

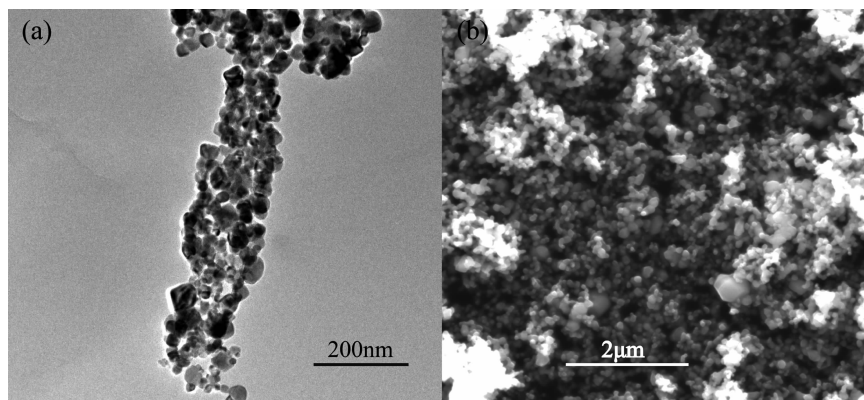


图 4 (a) 8%- SnO_2 纤维的 TEM 图和(b) SnO_2 纳米颗粒的 SEM 图

Fig.4 (a) TEM image of 8%- SnO_2 fibers and (b) SEM image of SnO_2 nanoparticles

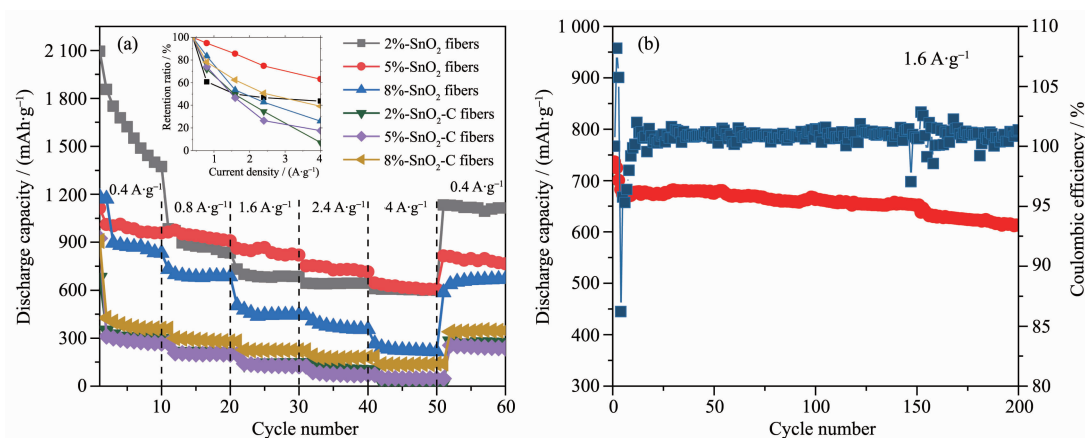


图 5 (a) 不同浓度前驱体制备的 SnO_2 纤维和 $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维样品的倍率曲线图, 插图为样品不同倍率时的容量保持率; (b) 电流密度为 $1.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 2%- SnO_2 纤维的循环性能曲线

Fig.5 (a) Rate performance of SnO_2 fibers and $\text{SnO}_2\text{-C}$ fibers prepared by different concentrations of precursor, inset is the capacity retention ratio of the samples at different rates; (b) Cycle performance of 2%- SnO_2 fibers working at the current density of $1.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

因此放电容量较大,但同时纤维间的空隙也较小,由于体积膨胀和收缩造成的粉化现象也更严重,因此在大倍率条件下的放电容量反而较直径较大的 5%- SnO_2 纤维低^[28]。

为了验证 SnO_2 纤维在充放电过程中的稳定性,实验测试了电流密度为 $1.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时材料的循环充放电性能(图 5(b))。由图可见,2%- SnO_2 纤维的首次放电容量约 $736 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,200 次循环后放电容量仍达到 $613 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率约为 83.2%,库仑效率基本维持在 100%左右,充分说明网格状 SnO_2 纤维结构的稳定性,这保证其具有较好循环稳定性及高的可逆放电容量。

SnO_2 纤维、 $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维和 SnO_2 纳米颗粒的电化学交流阻抗测试(EIS)如图 6 所示,测试频率 100 $\text{mHz}\sim 100 \text{ kHz}$,插图为等效电路。图中 R_0 , R_1 , R_{ct} 分别对应于电解液阻抗,SEI 膜阻抗和电荷转移阻抗。 C_1 是 SEI 膜电容,CPE 对应于双电层电容常相位角元件, Z_w 是 Warburg 阻抗。等效电路拟合参数如表 1 所示, SnO_2 纤维及 $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维 SEI 膜阻抗 R_1 较颗粒状 SnO_2 大,说明纤维状材料能够较好地克服体积鼓胀效应生成较厚实的 SEI 膜,因而能更好地阻止活性材料与电解液之间的副反应,有利于提高材料在充放电过程中的稳定性,提高材料的循环寿命。颗粒状 SnO_2 因为严重的体积效应使生成的 SEI 膜破裂而导致材料表面难以生成厚实的 SEI 膜影响材料的电化学性能。另外 SnO_2 纤维及 $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维的电荷转移阻抗 R_{ct} 都较颗粒状 SnO_2 的小,说明纤维结

构具有更快的电荷转移速度,因而具有更好的倍率性能。后续处理方法的不同对 SnO_2 纤维及 $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维的阻抗特性有较大影响,如 5%- $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维由于含有大量的 C 导致其 R_{ct} 比 5%- SnO_2 纤维小的

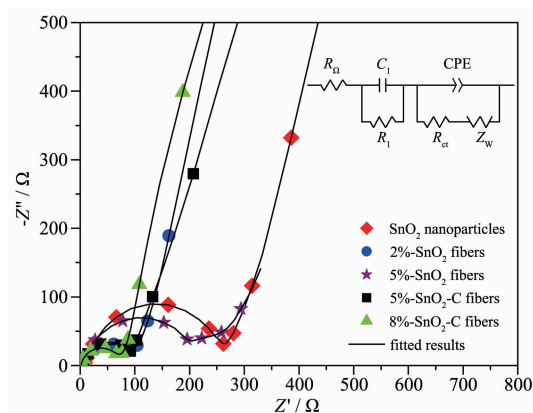


图 6 2%- SnO_2 、5%- SnO_2 、5%- $\text{SnO}_2\text{-C}$ 、8%- $\text{SnO}_2\text{-C}$ 纤维及 SnO_2 纳米颗粒的电化学阻抗谱及等效电路图

Fig.6 EIS of the 2%- SnO_2 , 5%- SnO_2 , 5%- $\text{SnO}_2\text{-C}$, 8%- $\text{SnO}_2\text{-C}$ fibers and SnO_2 nanoparticles, inset is the equivalent circuit

表 1 EIS 等效电路参数

Table 1 Parameters of equivalent circuit of EIS

Sample	$R_1 / (\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega\cdot\text{cm}^2)$
SnO_2 nanoparticles	1.014	255.1
2%- SnO_2 fibers	12.42	93.66
5%- SnO_2 fibers	12.29	168.6
5%- $\text{SnO}_2\text{-C}$ fibers	10.42	99.76
8%- $\text{SnO}_2\text{-C}$ fibers	9.91	85.23

多,可见引入碳材料尤其高导电碳材料可以有效提高材料的导电性能、改善倍率性能^[29],但同时会使复合材料的充放电容量降低。因此此类工作的一个重要的目标是在保证复合材料导电性能的同时提高复合材料中 SnO_2 的质量比以获得更高的容量^[30]。由不同浓度前驱体制备的纤维阻抗特性也有所不同。2%- SnO_2 纤维的 R_{ct} 比 5%- SnO_2 纤维小是因为前者直径更小,纤维间存在更多的交联,因而 R_{ct} 较小;而 5%- SnO_2 -C 比 8%- SnO_2 -C 纤维直径小,但存在断折现象,因此 R_{ct} 反而更大。

3 结 论

本文通过静电纺丝技术在不同前驱体浓度和不同煅烧条件下制备了具有网格结构的 SnO_2 纤维及 SnO_2 -C 纤维,比较了 2 种纤维与 SnO_2 纳米颗粒的电化学性能。得益于特殊的具有缓冲作用的网格结构, SnO_2 纤维及 SnO_2 -C 纤维具有比 SnO_2 纳米颗粒更优异的电化学性能。另外,因为 SnO_2 -C 纤维中含有大量的碳,因此较 SnO_2 纤维具有较好的倍率性能,但放电容量却比较低,接近石墨材料的水平。样品 2%- SnO_2 纤维具有更高的放电容量,其在低电流密度 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时最高放电容量高达 $2\ 094 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但倍率性能较 5%- SnO_2 纤维差。电流密度 $1.6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电 200 次后 2%- SnO_2 纤维的放电容量仍可达到 $613 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率接近 100%,表现出极好的容量释放能力、循环稳定性和倍率性能。

参考文献:

- [1] Liu H, Liu B H, Li Z P. *Solid State Ionics*, **2016**,**294**:6-14
- [2] Wang H K, Lu X, Jiri T, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**211**: 636-643
- [3] Zhou H, Li Z Y, Qiu Y P, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**670**: 35-40
- [4] Ni J F, Li L, Lu J. *ACS Energy Lett.*, **2018**,**3**(5):1137-1144
- [5] Ni J F, Bi X X, Jiang Y, et al. *Nano Energy*, **2017**,**34**:356-366
- [6] Li Z, Tan Y Y, Huang X X, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(16): 18887-18893
- [7] Li J, Guo J Q, Zhang X, et al. *Ionics*, **2016**,**22**(12):2307-2313
- [8] Chen S, Xin Y L, Zhou Y Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2** (37):15582-15589
- [9] Yang Y, Ren S Z, Song X D, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, **209**:350-359
- [10] Yuan J J, Chen C H, Hao Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, **691**:34-39
- [11] Wang C, Du G H, Kenny S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(6):4000-4011
- [12] Ding S J, Luan D, Boey F Y C, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(25):7155-7157
- [13] Mao R, Guo H, Tian D X, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**,**48** (4):1518-1522
- [14] Guo H, Mao R, Yang X J, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**219**: 280-284
- [15] Qu J, Yang Y A, Shi X M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **686**:122-129
- [16] Ma L A, Wei Z H, Guo T L. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2016**,**27**(9):9044-9051
- [17] Liu Y, Palmieri A, He J K, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:25860-25867
- [18] Luo L, Xu W Z, Xia Z K, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(9): 10826-10832
- [19] Cheng S, Shen D Z, Zhu X S, et al. *Eur. Polym. J.*, **2009**,**45** (10):2767-2778
- [20] Dirican M, Yanilmaz M, Fu K, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**264**:240-247
- [21] Song H C, Wang H X, Lin Z X, et al. *Nano Energy*, **2016**,**19**: 511-521
- [22] Cai M Y, Sun X G, Chen W, et al. *J. Mater. Sci.*, **2018**,**53** (1):749-758
- [23] Koo B R, Oh S T, Ahn H J. *Mater. Lett.*, **2016**,**178**:288-291
- [24] Liu D D, Kong Z, Liu X H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(3):2515-2525
- [25] Guo H, Mao R, Yang X J, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**219**: 280-284
- [26] Chen J S, Lou X W D. *Small*, **2013**,**9**(11):1877-1893
- [27] JI Wen-Xu(纪文旭), WU Di(吴迪), YANG Rong(杨蓉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(4):659-665
- [28] PENG Peng(彭鹏), WEN Zhao-Yin(温兆银), LIU Yu(刘宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(6): 1293-1298
- [29] Ni J, Zhang L, Fu S, et al. *Carbon*, **2015**,**92**:15-25
- [30] LI Jian(林健), CUI Yong-Fu(崔永福), CUI Jin-Long(崔金龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34** (1):33-42