

高电化学活性 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的制备及其性能

姜聚慧^{1,2} 李培培² 刘胜男² 娄向东^{*2} 樊 静^{*1} 王晓兵²

(¹ 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室,
河南师范大学环境学院, 新乡 453007)

(² 精细化学品绿色制造河南省协同创新中心, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室,
河南师范大学化学化工学院, 新乡 453007)

摘要: 采用一种简便的无模板溶剂热法合成了尺寸在 1 μm 左右、具有堆叠结构的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球。合成过程的研究结果表明: $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球在形成过程中经历了空心、被填充、分裂到再次形成空心结构的过程。随后, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球作为锂离子电池负极材料的电化学性能测试结果表明: $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球在 0.1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其首次放电容量达到 1 484.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率为 49.0%。经过 600 次循环后, 其放电容量依然可以达到 565.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示了高的容量和循环稳定性。

关键词: $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球; 溶剂热; 合成机理; 锂离子电池

中图分类号: O614.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2217-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.226

Preparation and Properties of Highly Electrochemically Active $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Hollow Microspheres

JIANG Ju-Hui^{1,2} LI Pei-Pei² LIU Sheng-Nan² LOU Xiang-Dong^{*2} FAN Jing^{*1} WANG Xiao-Bing²

(¹ Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environment and Pollution Control,
Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control,
School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

(² Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals,
Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

Abstract: The $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ microspheres with hollow structure were synthesized by a simple template-free solvothermal method. The characterization results show that the size of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ microspheres is about 1 μm , and they are stacked together. The results of the synthesis process shows that the $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ microspheres undergone from hollow, filled, split to a hollow structure again during formation process. Subsequently, the electrochemical performances of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ hollow microspheres are tested in lithium ion batteries. The initial discharge capacity of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ hollow microspheres can reach 1 484.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of 0.1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, with the coulombic efficiency of 49.0%. After 600 cycles, the discharge capacity still reach 565.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. These results show that the as-prepared $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ hollow microspheres have high capacity and cycle stability.

Keywords: $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ hollow microspheres; solvothermal method; synthesis mechanism; lithium ion battery

收稿日期: 2019-04-22。收修改稿日期: 2019-08-29。

河南省高等学校重点科研项目(No.19A150026)和河南省科技攻关项目(No.182102210082)资助。

*通信联系人。E-mail: chemenglxd@126.com, fanjing@htu.cn

0 引言

随着社会的发展,可移动电子设备(智能电话、笔记本电脑、平板电脑等)和新兴电动工具的日常使用量快速增长,迫切需要具有更高能量密度和循环寿命的高性能锂离子电池(LIBs)。然而,作为 LIBs 主要组成部分的负极,在商业化产品中经常使用的是具有较小理论比容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的石墨类碳负极材料,严重制约了 LIBs 的电化学性能提高,以致无法满足对高性能 LIBs 的需求^[1-2]。因此,开发高性能锂离子电池负极材料也是提高 LIBs 性能的常用方法之一。

金属氧化物作为 LIBs 一类重要的负极材料,具有成本低、理论容量高和安全性好等优点而引起了研究者的广泛重视^[3-4]。其中,二氧化锡(SnO_2)由于其较高的理论比容量($1\,494 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、合适的低起始电位、优异的电子性能等优点而被认为是 LIBs 最有前景的负极材料之一^[5]。然而,使用 SnO_2 作为 LIBs 负极材料时也存在大的体积膨胀(300%)、不稳定的固体电解质界面(SEI)膜、低的电子导电性和离子迁移率等缺点而限制了 SnO_2 材料作为 LIBs 负极材料的商业应用^[6-10]。

因此,提高 SnO_2 电化学性能的多种策略被提出。如将 SnO_2 颗粒尺寸的纳米化($<5 \text{ nm}$)^[11]、制备具有中空结构的 SnO_2 微球^[12]、将 SnO_2 纳入稳定的基质中(如将 SnO_2 负载在石墨烯、碳壳、 TiO_2 中)^[13-15]、构建具有核-壳结构的 SnO_2 复合材料等^[16]。在众多的 SnO_2 复合材料研究中,人们逐渐认识到:借助 TiO_2 提供的稳定结构, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料能在锂的脱/嵌过程中依然保持结构完整性,进而可以增强电池的循环稳定性^[17-18]。特别是具有空心结构的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料,其空心结构能够提供更多的自由空间,缓冲充/放电过程中 SnO_2 巨大的体积变化。然而,采用简单的合成方法控制 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球中 SnO_2 和 TiO_2 的合适比例,进而获得电化学性能优良的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料依然是 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球合成中面临的问题之一。

基于此,本文通过简便的无模板溶剂热法一步合成了具有空心结构的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球,进而研究这种复合材料作为 LIBs 负极材料的电化学性能。研究表明:该合成方法可在反应过程中优化所制备 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的 Sn 和 Ti 的比例,更有利于提高 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料在 LIBs 中的稳定性。而其在

$0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电性能也充分展示了所制备的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球具有优异的电化学性能和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 制备 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球

将 10 g 二水合草酸(国药集团化学试剂有限公司)溶解在 30 mL 无水乙醇(天津市德恩化学试剂有限公司)中,获得透明溶液;另将 0.508 g 二水合氯化亚锡(约 0.02 mol ,上海华东师范大学化工厂)溶解在 30 mL 无水乙醇中,搅拌获得透明溶液。随后,将获得的氯化亚锡溶液加入到草酸溶液中,搅拌 40 min 后得到澄清透明的溶液。然后,在上述混合溶液中滴加 0.75 mL 钛酸四丁酯(约 0.02 mol ,国药集团化学试剂有限公司),搅拌 10 min 后获得橘黄色透明溶液,进而将此溶液移入高压釜中在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 20 h 后。自然冷却后用去离子水和乙醇洗涤数次并通过离心收集白色固体。之后,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中将获得的白色沉淀干燥 12 h ,获得的样品被标注为 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体。最后,将所制备的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体在空气中于 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 以获得 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球。在相同条件下,不同间隔时间获得的样品前驱体,分别以对应的时间标注。

1.2 材料表征

样品的尺寸、形貌及微观结构采用 SUPRA-40 VP 场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)进行表征。同时,通过 FESEM 附带的 GENESIS 系统获取相关样品的能量色散 X 射线能谱(EDS)。样品的晶相结构(XRD)采用 Bruker D8 Advance 以 $\text{Cu K}\alpha$ 作为激发光源($\lambda=0.154\,06 \text{ nm}$)进行测试,操作电流、电压分别设定为 40 mA 、 40 mV ,扫描范围为 $2\theta=10\sim80^\circ$ 。样品的表面组成及元素价态采用 ESCALab 220i-XL 型光电子能谱仪测试(XPS)。样品的比表面积、孔容、孔径等数据由 ASAP 2020 型比表面积分析仪进行测试。样品中的官能团由 Spectrum 400F FT-IR 光谱仪进行测定,测试范围为 $4\,000\sim400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} 。

1.3 电池的组装与电化学性能测试

使用 CR2016 扣式电池检查样品的电化学性能。将所制备的样品与 Super P 和聚偏二氟乙烯(PVDF)以 8:1:1 的重量比混合到 1-甲基-2-吡咯烷酮(国药集团化学试剂有限公司)中,以形成电极浆料。将所得浆体均匀地涂布在铜箔上,通过改变涂膜的

厚度来控制活性物质的载量,经过多次试验证明,当活性物质载量为 $1.25 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,效果最好。然后在 80°C 的干燥箱中干燥 12 h 后,用 6 MPa 压力压片,随后,将压过的铜箔铣成 14 mm 的工作电极。再次在干燥箱中 120°C 下干燥 2 h 后,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6/EC (碳酸亚乙酯)+DMC(碳酸二甲酯)(体积比 1:1)为电解液(多氟多化工股份有限公司),以锂金属片为对电极,以 Celgard 2400 为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成半电池后,进行电化学性能测试。

使用 CHI660E 电化学工作站(ChenHua Instruments Co., China)测试循环伏安图,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$ 。使用 LAND-CT2001C 测试系统在 25°C 、 $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$ 的电压范围内测试扣式半电池的恒电流充/放电性能。电化学阻

抗谱(EIS)在 CHI660E 电化学工作站上记录,测试频率范围在 100 kHz 到 0.01 Hz,振荡幅度为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 FESEM与 TEM 结果分析

图 1 显示了所制备 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球的 FESEM 照片(a、b)和 TEM 照片(c、d)。从图 1a 可以看出, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球呈现堆叠结构,单个微球的尺寸在 $1 \mu\text{m}$ 左右。从破碎的微球(图 1b)可以观察到 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球具有空心结构,且其表面粗糙。通过 TEM 照片(图 1c)可以进一步证实 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球具有空心结构。而通过图 1c 和 d 可以看到,堆叠微球的内部空间大部分是相互连接的。

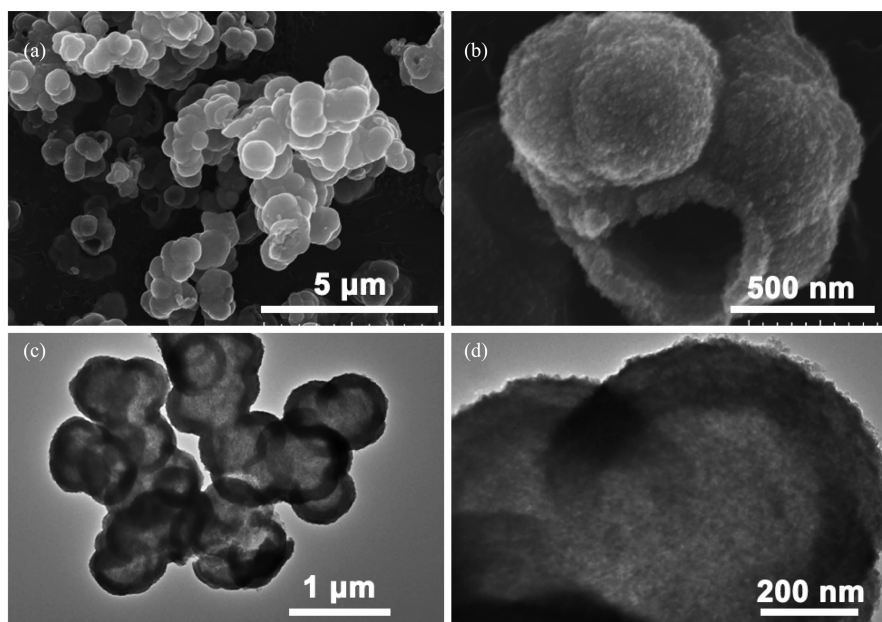


图 1 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的 FESEM (a 和 b)和 TEM (c 和 d)图像

Fig.1 FESEM (a and b) and TEM (c and d) images of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composites

2.2 样品的 EDS 元素分析

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的元素分析如图 2 所示。从图 2b 样品的 EDS 能谱可以看出, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球中包含 Sn、Ti、O、C 等 4 种元素。从进一步的元素面扫(图 2c~e)分析可以看出,Sn、Ti、O 等元素在 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球中是相对均匀分布的。

2.3 样品的 XRD 图分析

图 3 显示了所制备 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体和 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球的 XRD 图。相比于 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体(图 3a),煅烧后 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球(图 3b)的衍射峰除了其强度增强之外,衍射峰的数量和位置几乎与前驱体的

一致。而且, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球所有衍射峰都可以明确地指向锐钛矿 TiO_2 (JCPDS No.21-1272,蓝线)和四方金红石结构 SnO_2 (JCPDS No.41-1445,绿线)。XRD 图中位于 $2\theta=25.28^\circ$ 、 37.80° 、 48.04° 、 55.06° 处的 4 个衍射峰分别对应于锐钛矿相 TiO_2 的 (101)、(004)、(200) 和 (105) 晶面。而 $2\theta=26.61^\circ$ 、 33.89° 、 37.94° 、 51.78° 、 61.87° 、 64.71° 、 65.93° 处的衍射峰分别对应于四方金红石结构 SnO_2 的 (110)、(101)、(200)、(211)、(310)、(112) 和 (301) 晶面。XRD 图分析结果证实最终产物里含有 SnO_2 和 TiO_2 ,表明成功制备了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料。

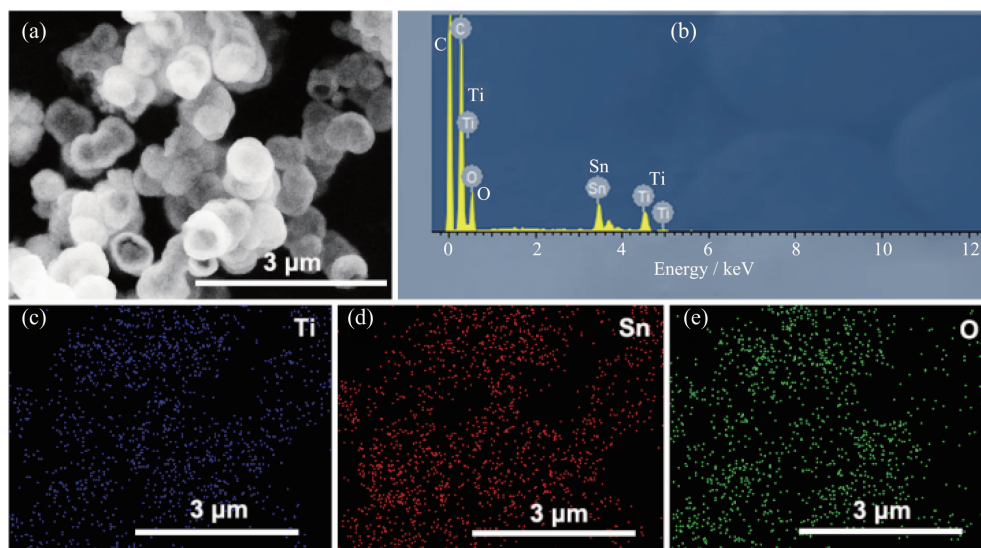
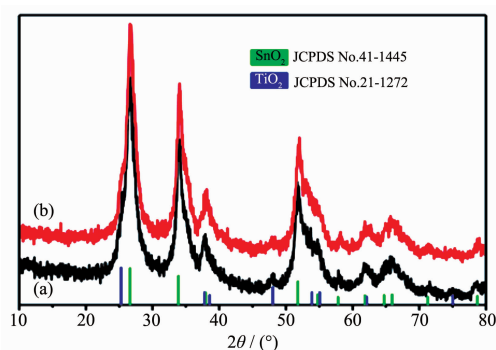
图 2 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的 EDS 和元素映射图像Fig.2 EDS and elemental mapping images of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composites(a) Precursor; (b) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite materials

图 3 所制备样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of as-prepared samples

2.4 样品的比表面积、孔容孔径结果分析

图 4a 显示了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体及其微球的等温

吸附/解吸曲线,二者均属于典型的 IV 型等温线,显示了具有相当均匀尺寸和阵列的球形颗粒的聚集体^[19]。该结果符合图 1a 中的 FESEM 照片。图 4b 显示了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 前驱体及其微球的孔径分布曲线,二者的孔径范围主要分布在 2~20 nm 之间。煅烧之后, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 微球的比表面积为 $131 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径约为 7 nm。

2.5 样品的红外图谱和 XPS 结果分析

在室温下,用 FT-IR 分析合成的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料的化学成分,范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。红外图谱如图 5a 所示,宽吸收带集中在 $3\,412$ 和 $1\,633 \text{ cm}^{-1}$ 处可分别归因于 -OH 伸缩振动和弯曲振动,在 $1\,090$ 和 $1\,048 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰可归因于 C-O 基团^[20]。此外, 651 cm^{-1} 处的峰可分别归因于 Sn-O-Sn 和 Ti-O-

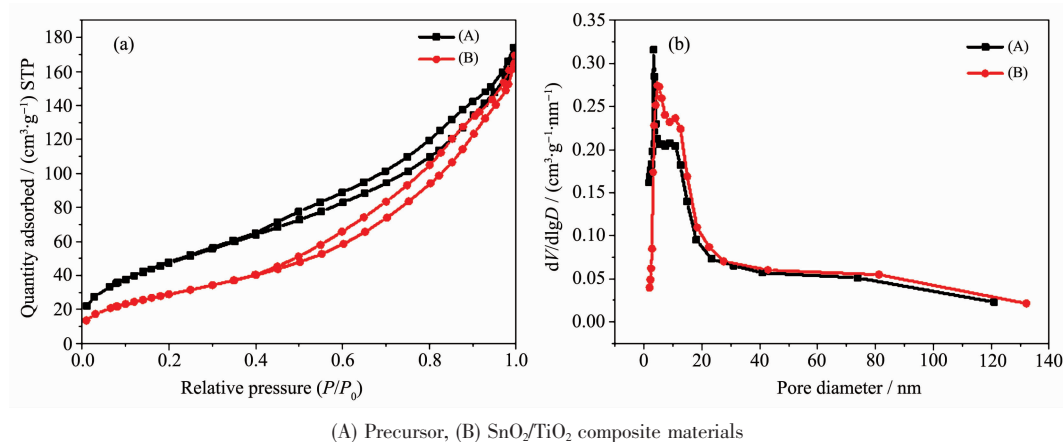
(A) Precursor, (B) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite materials

图 4 所制备样品的等温吸附/解吸曲线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of as-prepared samples

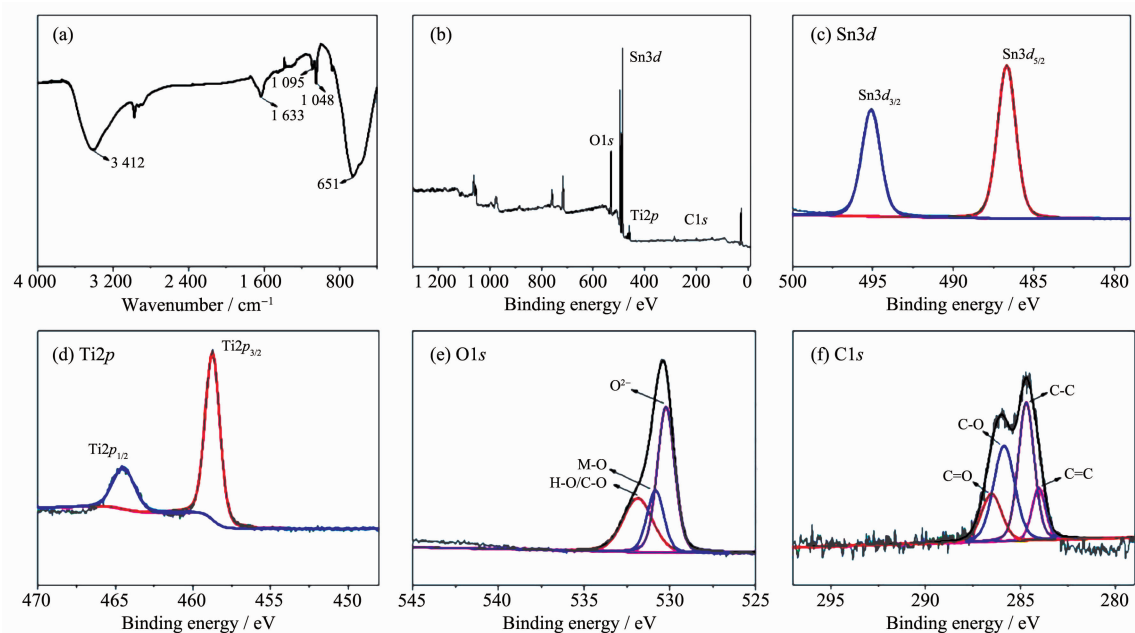


图 5 (a) 前驱体的 FT-IR 图谱; (b) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的测量 XPS 谱; $\text{Sn}3d$ (c)、 $\text{Ti}2p$ (d)、 $\text{O}1s$ (e) 和 $\text{C}1s$ (f) 的高分辨率 XPS 谱

Fig.5 (a) FT-IR patterns of precursor; (b) Survey XPS spectra of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite materials High-resolution XPS spectra of $\text{Sn}3d$ (c), $\text{Ti}2p$ (d), $\text{O}1s$ (e), and $\text{C}1s$ (f), respectively

Ti 的伸缩振动模式。

使用 X 射线光电子能谱(XPS)对 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的表面组成和化学键环境做进一步的表征。图 5b 显示了总的 XPS 光谱, 表明 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料主要包含 Sn、Ti、O 和 C 等 4 种元素。 $\text{Ti}2p$ 的光谱(图 5d)显示了 2 个峰, 分别位于 463.4 和 457.8 eV 处, 对应 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的自旋轨道特征, 其 5.6 eV 的间距表明 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料中的 Ti 是 Ti^{4+} [21]。 $\text{Sn}3d$ 光谱如图 5c 所示, 可以观察到 2 个以 485.7 和 494.1 eV 为中心的峰, 分别归属于 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 的特征峰, 2 个峰间 8.4 eV 的峰间距表明了 Sn 的价态为 +4 价, 以 SnO_2 的形成 [22]。此外, 图 5e 显示了 $\text{O}1s$ 的典型高分辨率 XPS 光谱, 它可以分别在 530.1、530.8 和 531.8 eV 位置拟合出 3 个独立的峰, 分别对应于吸附氧、 TiO_2 或 SnO_2 中的氧和碳氧化物或吸附水中的氧 [23]。图 5f 是 $\text{C}1s$ 的代表性 XPS 光谱, C=C、C-C、C-O 和 O=C 基团的峰分别位于 284.0、284.7、285.8 和 286.5 eV [1,24]。

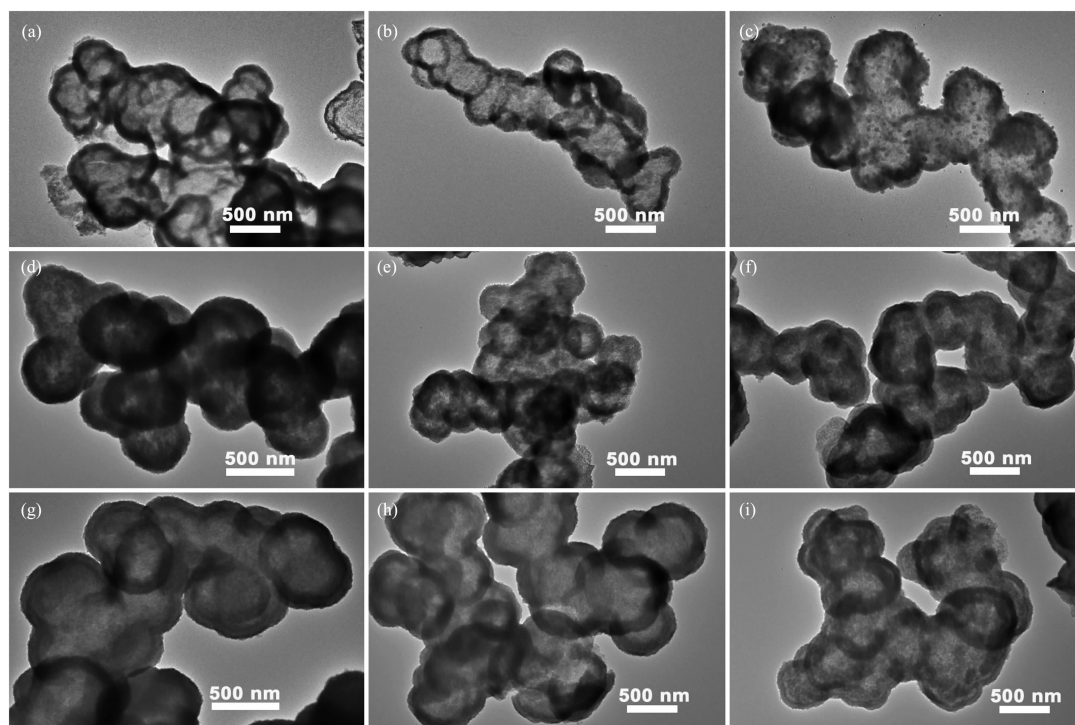
2.6 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的合成机理

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的生长机理可通过制备过程的时间依赖实验进行深入了解。采用 TEM、EDS 和 XRD 等方法对不同时间间隔获得的样品进行表征。从图 6 所示的样品 TEM 照片可以看出, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球在 15 min 时已形成(图 6a)。随着反应

时间增加到 30 min, 仍然可以清楚地看到微球的空心结构(图 6b)。当反应时间延长至 1 h 时, 可以看到一些小颗粒附着在微球的外壳上(图 6c)。随着反应时间增加到 2 h (图 6d), TEM 照片中微球的空心结构逐渐变得不清楚, 这应该归因于反应体系中有新的 TiO_2 或 SnO_2 生成, 这些新生成的 TiO_2 或 SnO_2 颗粒附着在微球的球壳上, 或填充在微球空腔中, 而使其空心结构模糊。

从不同时间获得样品的 EDS 测试结果可以看出(表 1): 在 15 min 到 4 h 的时间范围内, 随着反应时间的增加, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球中 Sn、Ti 的比例是逐渐增加的。这也意味着在这个时间段的反应过程中, Sn 化合物的析出速率要远远高于 Ti 化合物的析出速度。至反应时间增加到 4 h 时, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的球壳边缘几乎消失。

然而, 当反应时间延长至 8 h(图 6f)和 12 h(图 6g)时, 空心结构的边界再次逐渐变清楚。这应该归因于 Sn 化合物和 Ti 化合物的分解, 形成的 SnO_2 和 TiO_2 纳米颗粒在 Ostwald 熟化机理的作用下团聚在 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的球壳上。而从其表 1 的 Sn、Ti 比例变化可以看出, 在此过程中 $w_{\text{Sn}}/w_{\text{Ti}}$ 的比例是逐渐减小的。这可能意味着在 Sn 化合物分解形成 SnO_2 的过程中, 有一部分 Sn 化合物可能从微球上脱落而使其 $w_{\text{Sn}}/w_{\text{Ti}}$ 的值减小。但随着反应时间增加



(a) 15 min, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 4 h, (f) 8 h, (g) 12 h, (h) 20 h, (i) 28 h

图 6 不同时间制备前驱体的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of as-prepared precursors at different reaction

表 1 不同反应时间获得样品的 EDS 分析结果及对应的 Sn 与 Ti 元素的比例

Table 1 Weight percentage of Sn, Ti, O, and C element in the as-prepared samples according to the EDS and their ratio of Sn to Ti

Time	$w_{\text{Sn}} / \%$	$w_{\text{Ti}} / \%$	$w_{\text{O}} / \%$	$w_{\text{C}} / \%$	$w_{\text{Sn}}/w_{\text{Ti}}$
15 min	10.91	15.32	48.56	25.21	0.71
30 min	11.46	12.26	36.62	39.66	0.93
1 h	16.61	12.78	49.54	21.07	1.30
2 h	21.77	10.62	49.93	17.68	2.05
4 h	25.19	8.03	47.5	19.28	3.13
8 h	22.8	13.08	43.53	20.59	1.74
12 h	24.45	15.22	54.58	5.76	1.61
20 h	27.76	15.53	43.35	13.36	1.79
28 h	19.46	11.61	34.57	34.36	1.68

* Ratio of Sn to Ti is calculated by weight percentage in the corresponding samples.

到 20 h,这部分从 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球上脱落而形成 SnO_2 的纳米颗粒在 Ostwald 熟化机理的作用下,重新团聚在 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球上,从而使其 Sn/Ti 的值略有增加。测量 12 和 20 h 获得样品的球壳厚度也可以发现,在 12 h 时,获得 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的球壳厚度约为 85 nm,而 20 h(图 6h)获得样品的球壳厚度约为 110 nm。除了 SnO_2 纳米颗粒可以通过 Ostwald 熟化过程团聚在 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的球壳

上之外,反应体系中新生成的 TiO_2 纳米颗粒也可以团聚在 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的球壳上,但 TiO_2 纳米颗粒的生成速率比 SnO_2 的生成速率慢,以至于直到 28 h 时才有部分团聚在 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的球壳,从而使 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的 Sn、Ti 的比例再次下降(表 1),而 28 h 获得的前驱体也几乎变成了一种双层壳结构(图 6i)。

XRD 图进一步证实上述关于 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微

球的形成过程是正确的。如图 7 所示,在反应的初始阶段(15 min)就生成了 SnO_2 掺杂 TiO_2 的衍射峰,峰强度低,宽化,说明样品的粒径很小,结晶度低。反应到 30 min,衍射峰变尖锐,晶粒变大。反应到 4 h 时,衍射峰向左偏移(典型的变化可见 SnO_2 在 $2\theta=51.78^\circ$ 、 33.89° 和 TiO_2 在 $2\theta=53.89^\circ$ 的衍射峰的变化),说明 SnO_2 的生成量逐渐大于 TiO_2 的生成量,从而使 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的衍射峰向 SnO_2 的衍射峰的方向偏移,这与 EDS 的测试结果相一致。反应至 28 h 时, $2\theta=53.89^\circ$ 的衍射峰增强,说明 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料中 TiO_2 的量增加。最终, SnO_2 与 TiO_2 在微球中相互混合并形成 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球。

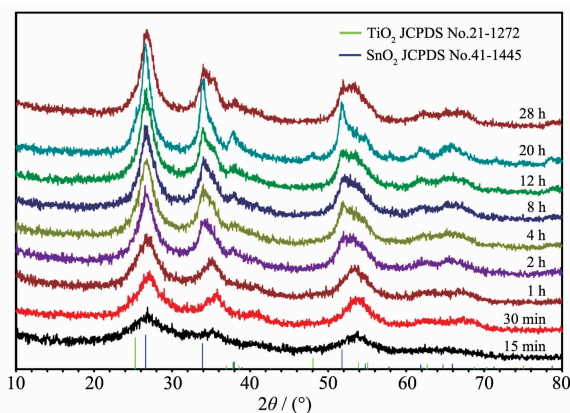


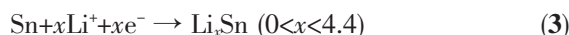
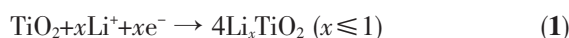
图 7 不同时间所制备前驱体的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of as-prepared precursors at different reaction

2.7 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的电化学性能研究

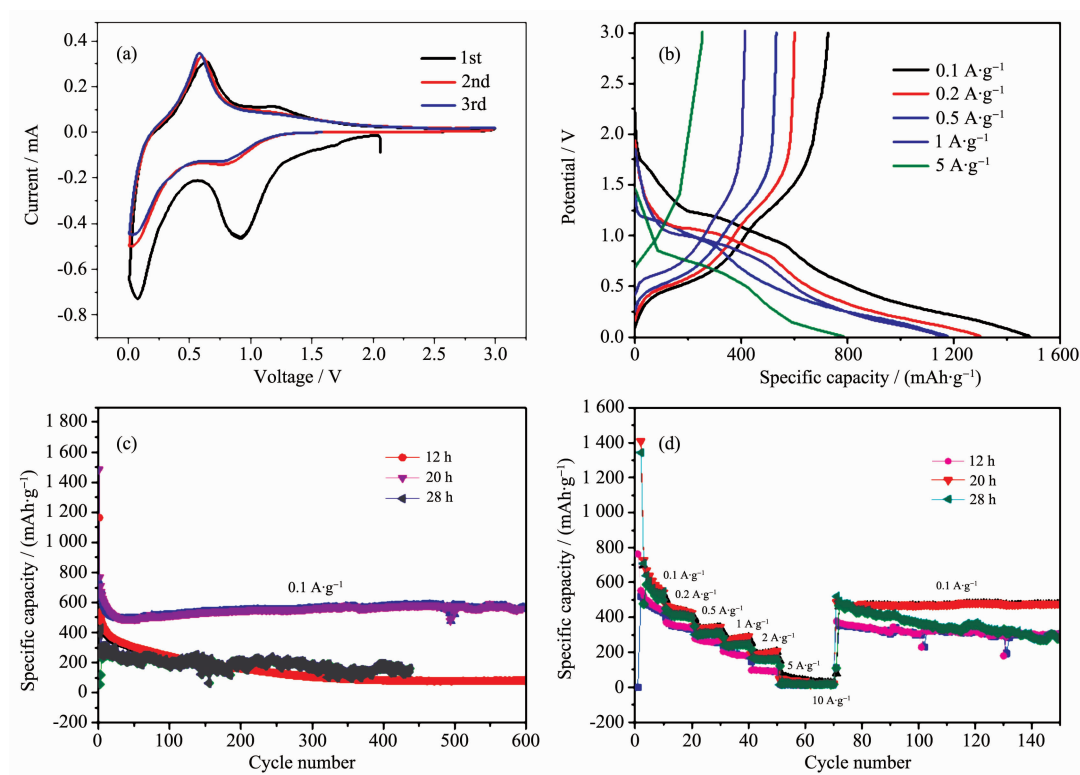
在 2016 型扣式半电池中评估了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的电化学性能。为了阐明 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球中的 Li 储存机理,在 0.01~3.0 V 的电压范围内以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测量所制备电极的循环伏安曲线(CV)。图 8a 显示了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球在前 3 个周期的循环伏安图。在第一次放电扫描期间,观察到在大约 0.9、0.07 V 处的 2 个明显的还原峰和在 1.7 V 处的弱的还原峰。在大约 1.7 V 处的还原峰,对应于锂插入到 TiO_2 中(方程 1)。由于 TiO_2 的含量低且实际理论容量低, TiO_2 的锂储存峰几乎被削弱到没有。在大约 0.9 V 处的明显的还原峰,这可归因于在电极表面上形成固体电解质界面(SEI)膜的不可逆形成,并且伴随着 Li_2O 的形成而将 SnO_2 不可逆的还原成金属 Sn(方程 2)^[25]。在随后的循环中,在 0.9 V 处的还原峰明显减弱,这与固体电解质界面(SEI)膜的不可逆形成和 SnO_2 不可逆的还原成为 Sn 一致。

在约 0.07 V 处的还原峰对应 Li-Sn 合金的形成(方程 3)^[26]。通过锂还原 SnO_2 和形成固体电解质界面(SEI)层是较大的初始不可逆容量丢失的主要原因^[27]。在相应的阳极扫描中,0.64 V 的峰值可以归因于从 Li_xSn 中提取锂离子,Sn 和锂之间合金化和脱合金反应的峰反复出现在 3 个循环中,证明了 Sn 与锂之间的反应是可逆的。而在 1.22 V 处的弱的氧化峰可归因于 Sn 向 SnO_2 的转变,可能是由 SnO_2 和 Sn 之间的部分可逆转变引起的^[28]。第二和第三个循环中的 CV 曲线几乎重叠,表明 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极的可逆电化学反应。



为了评估 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 的倍率性能,在 0.01 和 3 V 之间不同电流密度下进行充放电测量。图 8b 显示了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的充放电曲线。在电流密度分别为 0.1、0.2、0.5、1 和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球的充/放电容量分别为 726.1/1484.9、599.7/1299.0、531.3/1175.7、414.1/1158.7 和 252.7/784.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。大的不可逆容量与 SnO_2 还原以及固体电解质界面的形成有关^[29],这与 CV 分析一致。

对不同时间获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球进行循环稳定性测试,结果如图 8c 所示。电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,20 h 获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 的首次放电容量为 1 484 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,600 次循环后容量仍然可以达到 565.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与 20 h 的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球相比,12 和 28 h 样品的放电容量相对较低。可能是由于材料的结构和元素百分比含量的差异影响了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 材料的放电容量。为了进一步了解不同时间获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 空心微球的倍率性能,在不同的电流密度下进行充放电测量。如图 8d 所示,在相同的充放电条件下,电流密度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,20 h 获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球的放电容量平均为 726、542.9、424.9、343.8、290.2、206.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,值得注意的是,当电流密度恢复到 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,20 h 获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 微球的放电容量仍然可以稳定的保持在 486 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,表明即使是在高电流充电/放电测试后,20 h 获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料也可以保持较好的稳定性能,这可能归因于 20 h 获得的 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料含有合适的 TiO_2 的量,有效缓解了 SnO_2 的大体积变化。



All the measurements were conducted using a voltage window of 0.01~3.0 V

图 8 (a) SnO₂/TiO₂ 复合材料前 3 次的循环伏安曲线; (b) SnO₂/TiO₂ 微球在不同电流密度(0.1~5 A·g⁻¹)之间的充放电曲线; (c) SnO₂/TiO₂ 微球在电流密度 0.1 A·g⁻¹ 下, 反应时间分别为 12、20 和 28 h 时的循环性能; (d) 不同反应时间下 SnO₂/TiO₂ 微球的倍率性能

Fig.8 (a) Cyclic voltammetry curves of the first 3 cycles of SnO₂/TiO₂ composite materials; (b) charge-discharge profiles of SnO₂/TiO₂ composite materials electrode at different current rate between 0.1 and 5 A·g⁻¹; (c) Cycle performance of SnO₂/TiO₂ electrode at current rates of 0.1 A·g⁻¹ and reaction times of 12, 20, and 28 h, respectively; (d) Rates performance of SnO₂/TiO₂ electrode at different reaction times

3 结 论

通过简便的无模板溶剂热法一步合成了 SnO₂/TiO₂ 空心微球, TiO₂ 的结构稳定性可以作为稳定的载体, 保持电极的结构完整性, 防止 SnO₂ 聚集。SnO₂/TiO₂ 的空心和介孔结构可以提供更多的自由空间, 用于缓冲充放电过程中 SnO₂ 巨大的体积变化, 有效抑制了 SnO₂ 的粉化和聚集, 增强了电极结构的稳定。在作为锂离子电池的负极材料时, SnO₂/TiO₂ 空心微球表现出优良的电化学性能, 在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下, 它在 600 次循环后仍然可以提供 565.6 mAh·g⁻¹ 的高可逆比容量。

参考文献:

- [1] Jiang J, Liu S, Wang Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **359**:746-754
- [2] Wu N, Du W, Gao X, et al. *Nanoscale*, **2018**, **10**:11460-11466
- [3] Wei W, Wang Z, Liu Z, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **238**(28):376-387
- [4] Wang X, Li X, Sun X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(11): 3571-3573
- [5] Yang Y, Zhao X, Wang H E, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**:3479-3487
- [6] Lin Y M, Nagarale R K, Klavetter K C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(22):11134-11139
- [7] Guo H, Mao R, Tian D, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(11): 3652-3658
- [8] Liu H, Hu R, Sun W, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **242**:114-121
- [9] Li S, Wang Y, Qiu J, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**(91):50148-50152
- [10] Chen D, Caruso R A. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**(11):1356-1374
- [11] Wu C, Maier J, Yu Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, **25**(23):3488-

- 3496
- [12]Zhou L, Guo H, Li T, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:15252-15260
- [13]Hu J, Liu Q, Zhang H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(45): 22605-22613
- [14]Tian Q, Zhang Z, Yang L, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**253** (5):9-16
- [15]Sui X, Huang X, Wu Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2018**,**10**:26170-26177
- [16]Wang J, Li W, Wang F, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(6):3217-3222
- [17]Carvajal C G, Rout S, Mundle R, et al. *Langmuir*, **2017**,**33** (1):11-18
- [18]Zhao B, Wang Z, Chen F, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2017**,**9**(2):1407-1415
- [19]Lee J M, Kim I Y, Han S Y, et al. *Chemistry*, **2012**,**18**(43): 13800-13809
- [20]Wei D, Zhong S, Zhang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2018**, **290**(11):312-321
- [21]Manoj D, Rajendran S, Qin J, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2019**,**542**:45-53
- [22]Xie F, Wang J, Li Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2019**,**296**: 142-148
- [23]Tian Q, Li L, Chen J, et al. *J. Power Sources*, **2018**,**376**:1-10
- [24]Zhou R, Han Y, Cao J, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2018**,**10**(36):30191-30200
- [25]Wang C, Du G, Sthl K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116** (6):4000-4011
- [26]Guo X, Wan J, Yu X, et al. *Chemosphere*, **2016**,**164**:421-429
- [27]Zhao P, Li D, Yao S, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**318**:49-56
- [28]Zhang P, Zhu S, He Z, et al. *J. Alloy Compd.*, **2016**,**674**:1-8
- [29]Liu X, Wu M, Li M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(33): 9527-9535