

模板剂 F127 对介孔 SnO_2 的孔结构及电化学性能的影响

翟丽丽^{1,2}, 张江^{1,2}, 李轩科^{1,2}, 丛野^{1,2}, 董志军^{1,2}, 袁观明^{1,2}

(武汉科技大学1. 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地; 2. 化学工程与技术学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料, 嵌段聚醚 F127($\text{EO}_{106}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{106}$) 为模板剂, 通过水热法制备了介孔 SnO_2 材料。XRD、TEM 和 BET 等分析结果表明, 模板剂 F127 添加量对介孔 SnO_2 的孔结构有重要影响。F127 添加量增加, SnO_2 比表面积增大, 孔容增大, 孔径分布变宽。电化学测试结果表明, 介孔的存在不仅能为锂离子脱嵌提供通道, 而且可以缓冲 SnO_2 的体积膨胀, 从而提高介孔 SnO_2 负极材料的电化学性能; 当 F127 添加量为 6.0 g 时, 所制备 SnO_2 具有 $124 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 平均孔径为 4.94 nm, 表现出最佳的循环性能和倍率性能, 在 60 mA/g 的电流密度下经 30 次循环后, 其可逆容量仍保持在 434 mAh/g ; 循环伏安测试表明部分高活性 Li_2O 的可逆还原提供了附加的可逆容量。

关键词: 介孔材料; 二氧化锡(SnO_2); 孔结构; 锂离子电池

中图分类号: O646 文献标识码: A

F127 Template on Pore Structure and Electrochemical Performances of Mesoporous SnO_2

ZHAI Li-Li^{1,2}, ZHANG Jiang^{1,2}, LI Xuan-Ke^{1,2}, CONG Ye^{1,2}, DONG Zhi-Jun^{1,2}, YUAN Guan-Ming^{1,2}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Mesoporous SnO_2 was synthesized *via* a hydrothermal process using tin chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) as raw materials, with a block polyether F127($\text{EO}_{106}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{106}$) as a template. The analysis results (XRD, TEM, BET, *etc*) show that the amount of F127 has significant influence on pore structure of mesoporous SnO_2 . With increasing dosage of F127, specific surface area and pore volume of the mesoporous SnO_2 increase with pore size distribution relatively broad. The results of the electrochemical tests indicate that existence of mesopores not only provide the path for deinsertion and insertion of Li^+ , but also buffer the huge volume expansion of tin dioxide, which consequently improves the electrochemical performances of mesoporous SnO_2 as an anode material. When the amount of F127 is 6.0 g, the as-prepared 6F- SnO_2 with a BET specific surface area of $124 \text{ m}^2/\text{g}$ and average pore size of 4.94 nm, displays optimal cycle performance and rate performance which the reversible capacity of the 6F- SnO_2 maintains 434 mAh/g at 60 mA/g after 30 cycles. In addition, the cyclic voltammetric test reveals that the reversible reduction of partial Li_2O with high activity can provide additional reversible capacity.

Key words: mesoporous materials; tin dioxide (SnO_2); pore structure; lithium-ion battery

收稿日期: 2015-10-26; 收到修改稿日期: 2015-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(51402221, 51472186, 51372177)

National Natural Science Foundation of China (51402221, 51472186, 51372177)

作者简介: 翟丽丽(1990—), 女, 硕士研究生. E-mail: happy123zhai@163.com

通讯作者: 张江, 讲师. E-mail: zhangjiang@wust.edu.cn; 李轩科, 教授. E-mail: xkli8524@sina.com

随着便携式电子器件的迅速发展和汽车动力电池化研究与开发的逐步深入,对锂离子电池的能量密度和循环性能提出了更高要求。碳材料因其来源广泛、化学势低、无毒无害等优点,而成为目前使用最广泛的商业化锂离子电池负极材料。但是,碳负极材料比容量较低(理论容量仅为 372 mAh/g),难以满足锂离子电池作为大型动力电池的要求^[1]。因而,寻求新型的锂离子电池负极材料成为其未来发展和继续推广应用的关键。

锡氧化物具有较高的理论容量(782 mAh/g)和较高的能量密度等,是极具发展前景的新型负极材料^[2]。研究表明,锡氧化物负极材料在脱嵌锂过程中遵循合金化机理^[3],首先锡氧化物被还原为金属 Sn 和 Li_2O ,继而金属 Sn 与后续嵌入的 Li 合金化得到锡锂合金 Li_xSn 。但是,合金化过程中,嵌入的锂会使锡基材料发生严重的体积膨胀,高达 300%,导致电极结构发生坍塌粉化甚至脱落,电接触性变差,从而严重影响其循环稳定性^[4]。为减少锡基材料的体积膨胀对电化学性能的不利影响,一些研究团队通过纳米化^[5-7]、引入多孔结构^[8-10]、碳包覆/掺杂^[11-15]和碳负载^[16]等途径来改善锡基负极材料的性能。已有研究表明,材料的电化学性能受到很多因素的影响,主要包括材料的尺寸、结构、导电性能以及电极材料的界面特性等^[17-18]。负极材料的尺寸主要影响锂离子在电极中的扩散路径,晶粒尺寸纳米化不但可以大大缩短锂离子的扩散路径和时间,提高倍率性能^[19],而且可以增加材料的反应活性,降低嵌锂电位,在一定程度上改善电极结构和循环稳定性^[20]。孔道结构的引入也对 SnO_2 负极材料的综合电化学性能产生积极作用。有序介孔负极材料不仅能为锂离子的脱嵌提供通道,而且可为体积膨胀提供缓冲空间,从而提高 SnO_2 负极材料的循环稳定性^[21]。Zhang 等^[22]利用化学气相沉积法将柱状二氧化锡颗粒沉积在金涂层的硅基板上,制备了由粒度小于 20 nm 的颗粒组成的柱状二氧化锡薄膜,80 次循环之后其可逆容量仍然有 460 mAh/cm²。王剑华等^[23]采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为无机离子源,在水溶液中合成了有序介孔氧化锡材料,发现孔结构在循环过程中可以有效缓冲脱嵌锂导致的体积变化引起的应力,平均每次放电容量衰减率仅为 1.1%,表现出较好的循环稳定性。Liu 等^[24]采用先水热法后碳化的方法,以 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为锡源、抗坏血酸为碳源制备的碳包覆纳米 SnO_2 ,表现出优异的循环稳定性,经过 50 次循环后,放电比容量稳定在 700 mAh/g。

本工作以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料,采用 F127 为模板剂,通过水热法制备了含模板剂的二氧化锡前驱体,经热处理得到具有丰富介孔结构的 SnO_2 ,并探讨了模板剂的用量对二氧化锡的孔结构及其作为锂离子电池负极材料的电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备

称取适量的 F127(F127 分别取 3.0、4.5、6.0、7.5、9.0 g,得到的样品对应标记为 3F- SnO_2 、4.5F- SnO_2 、6F- SnO_2 、7.5F- SnO_2 、9F- SnO_2)溶于 60 mL 乙醇和水的混合溶液中($\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (体积比)=2:1),搅拌溶解至澄清。随后加入 0.0012 mol 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.096 mol 的尿素搅拌 30 min。将得到的澄清溶液移入 100 mL 水热釜中并置于 100℃烘箱中反应 24 h。取出水热釜自然冷却至室温后,经离心洗涤,50℃干燥,然后在空气中以 1℃/min 的速率升温至 400℃焙烧 3 h,自然冷却得到介孔纳米 SnO_2 。在其他实验条件不变的情况下,不加 F127 制备的二氧化锡作为参比物,标记为 SnO_2 。

1.2 样品的表征

采用 Philips χ' Pert MPD Pro 型转靶 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154056$ nm)对材料的物相组成进行表征。采用日本 JEM-2100UHR 透射电子显微镜(TEM)和 TESCAN VEGA3 扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的显微结构和形貌进行分析。采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型物理吸附仪测试比表面积和孔径分布,通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算样品的比表面积,用 Density Functional Theory(DFT)法计算样品的孔径分布。

1.3 电化学性能测试

将制备的活性物质、导电炭黑(SP)和黏结剂(聚偏氟乙烯 PVDF)按 85:5:10 的质量比加入适量的 N-甲基吡咯烷酮中通过磁力搅拌混合均匀,并均匀涂布在厚度为 10 μm 的铜箔上。然后,在 60℃下真空干燥 12 h,取出经对辊机压实后冲成 $\phi 12$ mm 的圆形极片作为工作电极,采用金属锂片作为对电极, Celgard2325 型聚丙烯微孔膜作为隔膜,1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}-\text{EMC}$ (体积比为 1:1:1)为电解液(EC, Ethylene carbonate; DMC, Dimethyl carbonate; EMC, Ethyl methyl carbonate),在充满高纯氩气的手套箱中装配成 CR2016 型扣式模拟电池。采用 Neware 电池测试系统对模拟电池进行恒流充放电测试,电压范围为 0.01~1.20 V(vs. Li^+/Li),电流倍率分别为

0.1C、0.2C、0.4C 和 1C, 电流密度为 60~600 mA/g, 测试温度为 25℃。采用上海辰华仪器设备有限公司的 CHI660D 型电化学工作站对模拟电池进行循环伏安测试和交流阻抗测试。循环伏安测试的扫描速度为 0.1 mV/s, 电压范围为 0~3.0 V; 交流阻抗测试频率范围为 $10^5 \sim 0.01$ Hz, 振幅为 5 mV。文中放电是指锂离子嵌入电极材料的反应, 充电是指锂离子脱出电极材料的反应。

2 结果与讨论

2.1 电极材料的结构与形貌表征

图 1 给出了未添加 F127 制备的 SnO_2 和不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的 XRD 图谱。由图 1 可知, 未添加模板剂 F127 时, 所制备的 SnO_2 具有四方金红石结构(JCPDS-41-1445), 且没有杂质峰出现; (110)、(101)、(200)、(211)等晶面的衍射峰强度高且尖锐, 说明所制备的 SnO_2 的结晶度较高。添加 F127 制备的介孔 SnO_2 的 XRD 图谱表明, 其晶体结构也为四方金红石型二氧化锡, 但是各衍射峰的强度明显减弱, 且出现明显的宽化现象, 表明介孔 SnO_2 的晶粒尺寸明显减小。尤其当模板剂 F127 添加量增加至 6.0 g 时, 各衍射峰的强度急剧减弱, 衍射峰的宽化更加显著, 表明介孔 SnO_2 的晶粒尺寸较小, 结晶度急剧降低。根据谢乐公式 $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ (K : 晶体的形状因子, K 的取值与 β 的定义有关, 当 β 为半高宽时, K 取 0.89; β : 衍射峰半高宽(用弧度表示); λ : 入射线 K_α 的波长(nm); θ : Bragg 角(用弧度表示)。计算(110)晶面衍射峰所对应样品中 SnO_2 的晶粒尺寸,

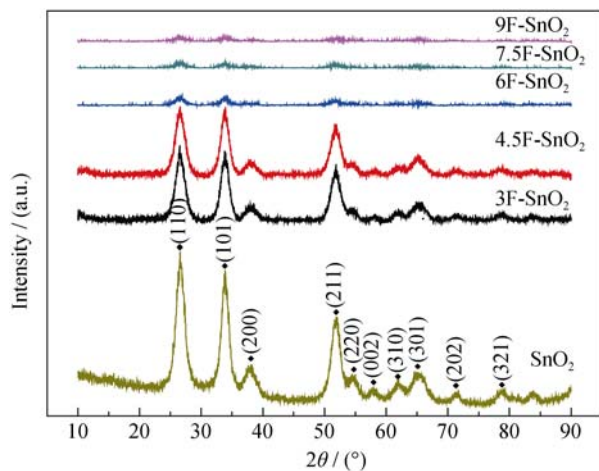


图 1 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of mesoporous SnO_2 samples synthesized with different F127 additive amounts

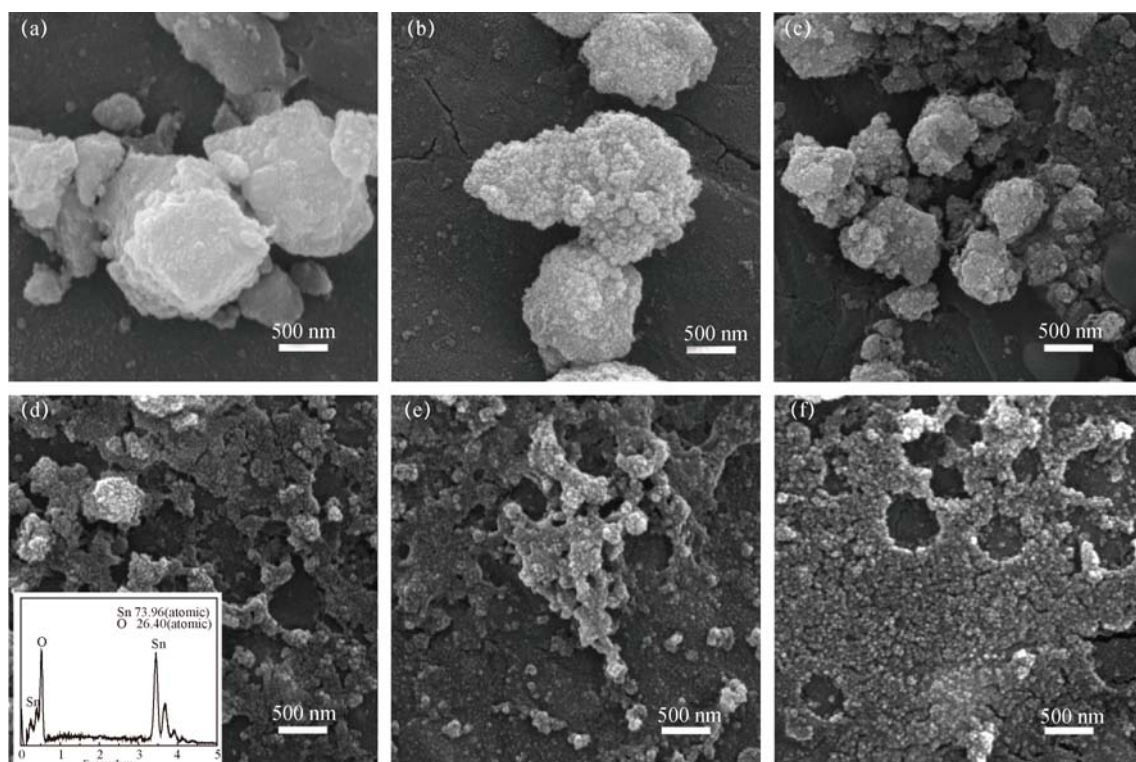
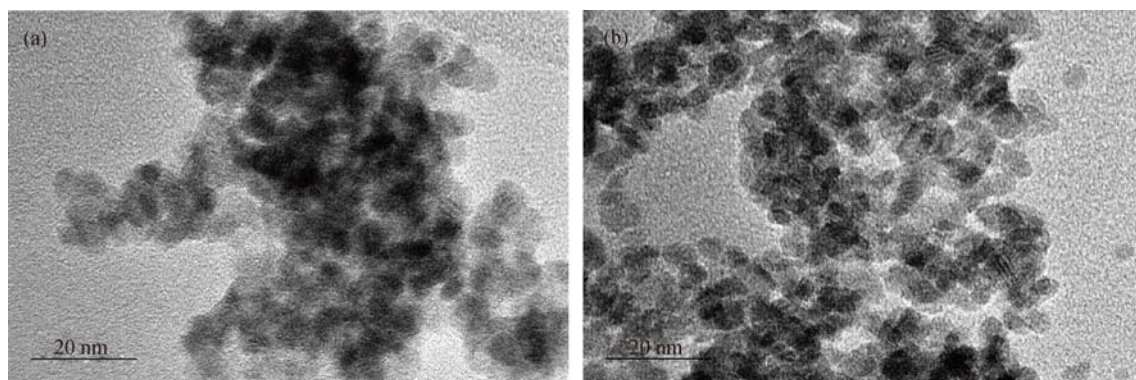
结果如表 1 所示。由表 1 可知, 随着 F127 添加量的增大, 晶粒尺寸呈减小趋势, 这与 XRD 衍射峰的宽化相符。F127 为三嵌段线性高分子, 其分子式为 $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ 。EO 段为乙氧基, 亲水性强于 PO 段, 在溶液中与材料结合形成氢键。PO 段为丙氧基, 在后续的热处理过程中被烧掉形成丰富的介孔^[25]。加入前驱体溶液之后, F127 形成以 PO 段为内核的胶束, 分散在溶液中, 不仅对溶液中的团簇交联具有导向作用, 而且对颗粒具有阻隔作用, 从而形成晶粒尺寸较小, 分布均匀的介孔 SnO_2 材料。

图 2 为添加不同量模板剂 F127 制备的介孔 SnO_2 的扫描电镜照片。不加模板剂 F127 时, 所制备的 SnO_2 呈不规则的大块状, 颗粒间团聚严重, 难以看到细小的颗粒(图 2(a))。随着 F127 添加量的增多, 颗粒粒径逐渐变小且趋于均匀, 团聚现象得以大大缓解, 由大块团聚的颗粒向细小均一的颗粒转变(图 2(b~f))。此外, 由于 F127 导致样品中形成介孔结构, 颗粒由致密状态向疏松状态转变。F127 添加量增大, 在溶液中形成以 PO 基为核心的胶束越多, 对纳米 SnO_2 的阻隔作用就越明显, 使介孔 SnO_2 晶粒尺寸呈现减小的趋势, 同时抑制了颗粒间的团聚^[26]。虽然长链的 F127 作为模板剂通过氢键作用可以抑制 SnO_2 颗粒的团聚, 但是后续的焙烧过程很容易导致骨架的坍塌, 而且 F127 添加量过多会导致整体结构发生改变, 从而使介孔 SnO_2 样品最终仍呈现一定的团聚状态。从图 2(d)插图可以看出, 制备的样品主要由 Sn 和 O 两种元素组成, 没有其它元素的特征峰, 表明经焙烧处理后, 模板剂 F127 已经被完全除去, 所得样品为介孔 SnO_2 。

图 3 为样品 SnO_2 和 6F- SnO_2 的透射电镜照片。通过对比可知, 未添加模板剂 F127 所得 SnO_2 的颗粒尺寸较大, 且颗粒之间的团聚严重。然而, 添加模板剂 F127 所得 6F- SnO_2 样品的颗粒尺寸相对较小, 且颗粒的分散性良好。这是因为加入模板剂使样品中形成介孔结构, 减少了颗粒间的接触几率, 从而

表 1 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 晶粒尺寸
Table 1 Crystalline sizes of mesoporous SnO_2 synthesized with different F127 additive amounts

Sample	$D_{(110)}/\text{nm}$
SnO_2	3.98
3F- SnO_2	4.39
4.5F- SnO_2	4.06
6F- SnO_2	3.84
7.5F- SnO_2	3.66
9F- SnO_2	3.59

图 2 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of SnO_2 synthesized with different F127 additive amounts(a) SnO_2 ; (b) 3F- SnO_2 ; (c) 4.5F- SnO_2 ; (d) 6F- SnO_2 ; (e) 7.5F- SnO_2 ; (f) 9F- SnO_2 图 3 (a) SnO_2 和 (b) 6F- SnO_2 的 TEM 照片Fig. 3 TEM images of (a) SnO_2 and (b) 6F- SnO_2

减轻了团聚现象。这种介孔孔道的存在不仅有利于锂离子的传输, 提高电极效率, 而且有利于缓解 SnO_2 电极脱嵌锂过程中的体积变化引起的内应力。

图 4 给出了所制备介孔 SnO_2 的 N_2 吸/脱附等温线及孔径分布图。从图 4 可以看出, 不同模板剂添加量制备的介孔 SnO_2 的氮气吸/脱附等温线均属于典型的 IV 型曲线, 相对压力 P/P_0 在 0.45~0.8 之间出现明显的毛细凝聚现象, 表明样品具有介孔材料的特征。从图 4 还可以发现, 随着模板剂 F127 添加量的增加, 介孔 SnO_2 的吸/脱附等温线含有的滞后环由 H_2 型转变为 H_3 型, 表明纳米 SnO_2 粒子堆积而成

的介孔形状由墨水瓶形转变为狭缝形。滞后环面积随着 F127 添加量的增加而增大, 说明样品中介孔含量依次增多, 具体表现为样品的比表面积由 $94 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $138 \text{ m}^2/\text{g}$ (如表 2 所示)。从对应的孔径分布曲线可以看出, 不加模板剂制备的介孔 SnO_2 孔径分布较窄, 在 2~7 nm 之间, 在 4 nm 附近出现一个集中孔径分布峰, 表明样品以 4 nm 左右的介孔为主。另外, 在 2 nm 和 3 nm 位置附近出现两个小的孔径分布峰, 表明样品中还含有一定量的更小的介孔。随着 F127 添加量的增多, 样品的孔径分布范围显著变宽, 逐渐向更大的介孔方向移动, 从 2~7 nm 扩展到 2~20 nm。

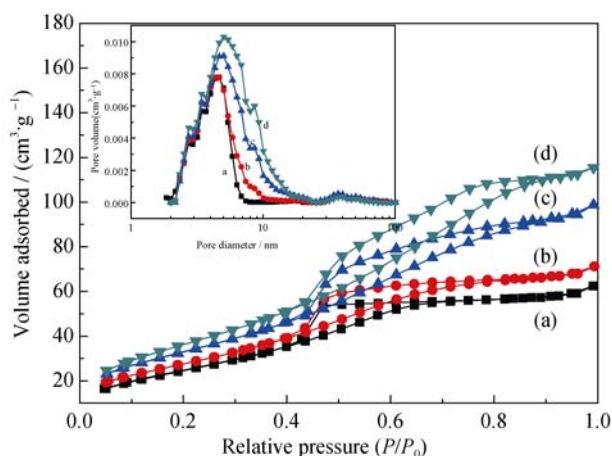


图 4 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的氮气吸/脱附等温线及孔径分布图(插图)

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves (inset) of mesoporous SnO_2 synthesized with different F127 additive amounts

(a) SnO_2 ; (b) 3F- SnO_2 ; (c) 6F- SnO_2 ; (d) 9F- SnO_2

而且样品在 9 nm 附近出现了一个新的集中孔径峰, 表明形成了较大介孔。此外, 曲线包围的面积也在增加, 表明样品中介孔的数量随着 F127 添加量的增加而增多, 具体表现为介孔孔容的增加(如表 2 所示)。表 2 中样品的平均孔径随着 F127 添加量的增加而增大, 这与孔径分布宽化的现象是一致的。

2.2 电极材料的电化学性能表征

图 5 为未添加 F127 所制备的 SnO_2 及 F127 添加量为 6.0 g 所制备的 6F- SnO_2 的第 1、2、5、10 次恒流充放电曲线。通过对比可知, 样品 SnO_2 的首次放电比容量为 1567 mAh/g, 明显低于 6F- SnO_2 的 1644 mAh/g, 这是因为在 F127 的作用下样品 6F- SnO_2 的比表面积增大, 介孔含量增加, 介孔孔径增大, 从而有利于锂离子的传输, 增大了锂离子嵌入的接触面积。样品 SnO_2 和 6F- SnO_2 的首次放电曲线均在 0.9 V 左右出现一个平台, 对应于 SnO_2 和 Li 发生还原反应生成 Sn 和 Li_2O 的过程及 SEI 膜的

表 2 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的孔结构参数
Table 2 Pore structural parameters of mesoporous SnO_2 synthesized with different F127 additive amounts

Samples	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
SnO_2	94	0.097	4.10
3F- SnO_2	104	0.110	4.25
4.5F- SnO_2	110	0.122	4.42
6F- SnO_2	124	0.153	4.94
7.5F- SnO_2	126	0.152	4.86
9F- SnO_2	138	0.179	5.19

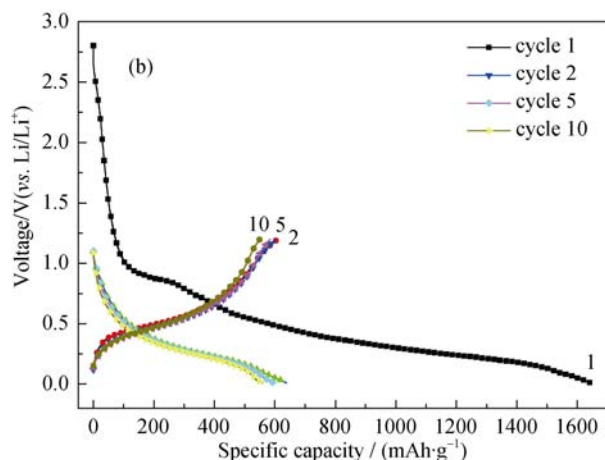
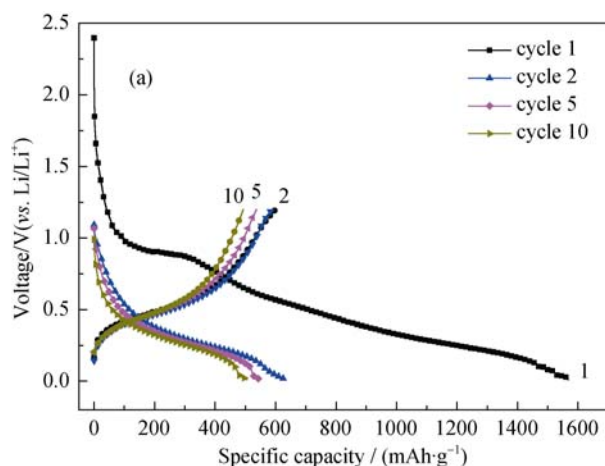


图 5 (a) SnO_2 和 (b) 6F- SnO_2 的恒流充放电曲线

Fig. 5 Galvanostatical charge-discharge curves of (a) SnO_2 and (b) 6F- SnO_2

形成过程, 这是一个不可逆的电化学反应过程。从第二次循环开始, 0.9 V 的放电平台消失, 0.02~0.5 V 之间出现了一个可逆平台, 对应于 Sn 和 Li 发生合金化反应形成锂锡合金(Li_xSn)的过程, 这是一个高度可逆的电化学反应过程, 决定着负极材料可逆容量的大小。除首次循环外, 6F- SnO_2 的前 10 次充放电曲线重合性较好。而样品 SnO_2 的充放电曲线不能重合, 表明其在充放电过程中可逆容量由于体积膨胀而未能保持, 循环性能下降。上述结果表明, 比表面积和介孔含量以及孔径分布范围对介孔 SnO_2 负极材料的循环稳定性产生了重要影响。

图 6 为不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 作为负极材料的可逆循环容量图和循环效率图。由图可知, 未添加 F127 制备的 SnO_2 负极的容量从 600 mAh/g 迅速衰减, 第 30 次循环容量降至 266 mAh/g, 衰减幅度达 56%, 表明其充放电循环稳定性较差。添加 F127 制备的 3F- SnO_2 和 6F- SnO_2 作为负极的可逆容量明显提高, 且衰减幅度显著降低, 第 30 次循环后容量分别为 347 mAh/g 和 434 mAh/g, 表明 F127 导致材

料孔结构的变化有利于提高充放电循环稳定性能。随着模板剂的增多, 孔容变大, 介孔孔道变得有序, 且孔径分布变得稍微宽泛, 达到有利于锂离子脱嵌的尺度, 大大提高了其循环性能。但是, 添加更多的 F127 制备的 9F- SnO_2 作为负极的可逆容量大幅降低, 首次容量降至 510 mAh/g, 第 30 次循环后容量仅有 160 mAh/g, 循环性能明显变差。结合图 4 及表 4 的结果可以看出, F127 模板剂添加量的增加导致样品 9F- SnO_2 比表面积、孔容均增大, 孔径分布更加宽泛, 平均孔径达到 5.19 nm。介孔含量过高及较大介孔的出现导致介孔 SnO_2 的结构稳定性下降, 在充放电过程中孔结构很容易发生坍塌, 具体表现为可逆容量的降低和循环性能的下降。对比循环效率曲线可知, 经过几次循环之后所有样品的库仑效率均保持在 95% 以上, 说明样品在充放电过程中具有良好的可逆性。具有合适介孔结构的样品库仑效率曲线波动越小, 该结果进一步表明了介孔结构可以有效改善材料的循环性能。

从图 7 可以看出, 样品 6F- SnO_2 首次放电比容量为 1644 mAh/g, 首次可逆容量为 609 mAh/g, 首次库仑效率仅有 37%, 其首次放电曲线同样在 0.9 V 左右出现一个电压平台, 涉及不可逆的电化学反应过程。较大的不可逆容量主要是由于锂以 Li_2O 形式滞留在介孔之中造成的。第二次循环时库仑效率突增为 97%, 随后一直保持在 99% 左右, 基本无衰减, 充放电容量曲线也基本重合, 表明除首次循环外的充放电过程具有高度可逆性。此外, XRD 结果表明添加 F127 会造成介孔 SnO_2 晶粒尺寸减少, 纳米级 SnO_2 颗粒不仅缩短了锂离子在其中的扩散路径, 提

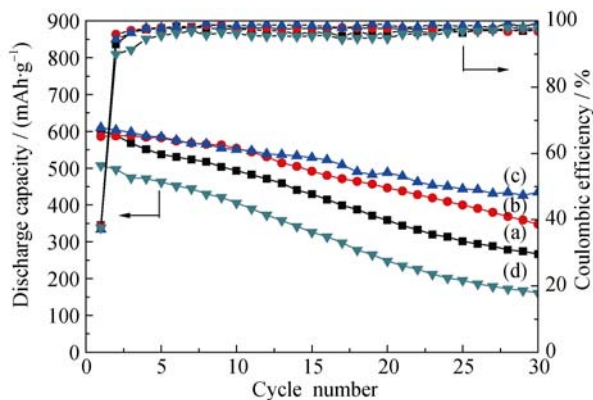


图 6 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的循环容量图和循环效率图

Fig. 6 Cycling performances and coulombic efficiency of mesoporous SnO_2 synthesized with different F127 additive amounts

(a) SnO_2 ; (b) 3F- SnO_2 ; (c) 6F- SnO_2 ; (d) 9F- SnO_2

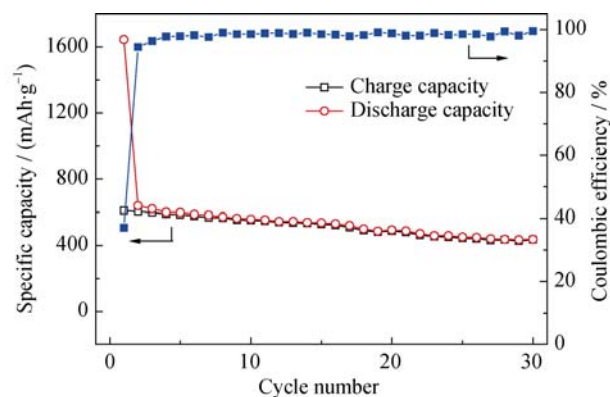


图 7 6F- SnO_2 负极材料的充放电循环性能及库伦效率曲线
Fig. 7 Charge-discharge cycling performance and coulombic efficiency of 6F- SnO_2 as anode material

高锂离子扩散的动力学性能, 同时多孔结构也为充放电过程中的体积膨胀提供了一定的缓冲空间。

图 8 给出了不同样品的倍率性能曲线。通过对比可知, 添加模板剂 F127 制备的样品 3F- SnO_2 、6F- SnO_2 比未添加 F127 制备的样品 SnO_2 具有更好的倍率性能, 特别是在高电流密度下具有更好的容量保持率, 说明加入模板剂有利于改善材料的倍率。这是因为加入适量模板剂 F127 可以在材料中引入丰富的介孔, 进而为锂离子的快速脱嵌提供尺寸合适的通道。结合 XRD 数据还可以看出, 加入模板剂减小了材料 SnO_2 的晶粒尺寸, 有利于缩短 Li^+ 扩散和电子传输的路径, 提高了 Li^+ 的扩散速率, 从而提高材料的倍率性能。但 F127 添加量过多时, 样品 9F- SnO_2 的倍率性能比未添加 F127 制备的样品 SnO_2 更差, 结合孔径分布图可以看出, 模板剂的添加量过多, 使样品中介孔含量增多, 孔径分布范围宽化严重, 更多更大的介孔形成, 导致样品的结构稳定性变差, 在 Li^+ 的快速嵌脱过程中很容易发生

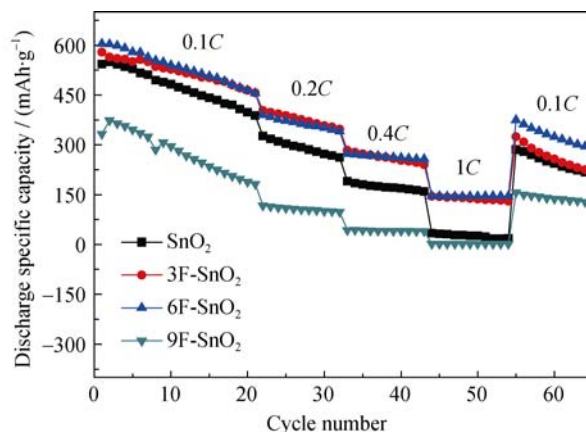
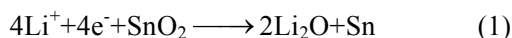


图 8 不同 F127 添加量制备的介孔 SnO_2 的倍率性能曲线
Fig. 8 Rate capability of mesoporous SnO_2 synthesized with different F127 additive amounts

坍塌粉化现象,从而表现为倍率性能的降低。因此,介孔含量和孔径的有效调控对于介孔 SnO_2 材料的倍率性能至关重要。

图 9 给出了样品 SnO_2 和 6F-SnO_2 的前三次循环伏安曲线(扫描速度 0.1 mV/s , 扫描范围 $0\sim 3.0 \text{ V}$)。从图 9(a)中可以看出,对于样品 SnO_2 的首次阴极扫描,在 0.70 、 0.60 和 0.32 V 电压位置出现了三个还原反应峰,这三个峰对应 SnO_2 和 Li 反应生成无定形 Li_2O 和金属 Sn 的过程及 SEI 膜的形成过程(如公式 1 所示)。同时,位于 0.08 V 左右的峰对应于 Li_xSn 合金的形成(如反应式 2 所示),二氧化锡反应机理如下^[3, 26]。



对于样品 SnO_2 的首次阳极扫描,位于 0.56 V 左右的阳极氧化峰对应于 Li_xSn 合金的逆向去合金化反应,而另一个位于 1.30 V 的阳极氧化峰反映了反应(1)的部分可逆性,即部分 Li_2O 和 Sn 反应生成 SnO_2 和 Li 的过程。在第二和第三次循环中, 0.60 V 左右的还原峰电流急剧减小直至峰位消失,表明首

次阴极扫描是一个不可逆的过程。位于 0.56 V 的阳极氧化峰呈现了一个微小的电流增加,表明合金化-去合金化反应是高度可逆的。而位于 1.30 V 的阳极氧化峰出现了一个微小的电流减小,表明反应(1)是部分可逆的。而且,第二和第三次循环伏安曲线几乎重合,进一步证明锂离子电池负极材料电化学反应的可逆性。

通过对比可以发现,样品 6F-SnO_2 的循环伏安曲线形状与样品 SnO_2 存在较大不同(图 9(b))。相应的阴极还原峰位向低电压方向偏移,分别在 0.52 、 0.27 和 0.17 V 出现了较小的不可逆还原峰,这是因为添加 F127 导致所制备的介孔 SnO_2 的介孔孔道增加,孔径有一定程度的增大,更有利于 SEI 膜的形成,减少不可逆的 Li 消耗,进而减小了不可逆容量的损失。 6F-SnO_2 的第 2、3 次的循环伏安曲线重合性比 SnO_2 更好,表明样品 6F-SnO_2 作为锂离子电池负极材料的电化学反应的可逆程度更高,充放电循环稳定性更好。而且,在第 2、3 次的循环伏安曲线中,伴随较小的阴极还原峰的消失,在 0.80 V 附近出现了一个显著的新还原峰,连同 1.30 V 附近出现了阳极氧化峰,反映出局部的 Li_2O 和 Sn 反应生成 SnO_2 和 Li 的过程有所加强,进一步增加了负极材料可逆容量。以上结果与图 6 中的循环容量曲线所示结果是一致的。对普通的 SnO_2 电极而言,其理论容量主要取决于可逆的合金化反应过程,而这对氧化/还原峰的出现证明了不可逆还原反应的部分可逆性可提供理论容量以外的附加容量。Couetney 等^[27]已经通过电化学和穆斯堡尔谱实验发现在充电(脱锂)过程中,当电压高过 1.0 V 以后, Li_2O 也会有少量的锂离子脱出。因此,样品 6F-SnO_2 的较高可逆容量和较好的循环稳定性主要来源于两方面的贡献:一是介孔含量的增加,导致嵌锂活性位增多,并为脱嵌锂过程中的体积变化提供了缓冲空间;二是反应中生成的 Li_2O 具有较高的活性,能够部分引发不可逆还原反应的逆向进行,从而提供附加可逆容量,并且改善循环性能。

通过电化学交流阻抗谱(EIS)测试来研究介孔结构对 SnO_2 负极材料电导的影响。图 10 给出了经充放电循环之后样品 SnO_2 和 6F-SnO_2 的交流阻抗图,插图为测试交流阻抗谱图的等效电路,其中 R_0 代表的是电解液、电极和隔膜的总电阻; R_f 和 C_f 分别代表 SEI 膜的电阻和电容,对应于高频区的半圆; R_{ct} 和 CPE 分别代表电荷转移电阻和双电层电容,对应于中频区的半圆; W 代表 Warburg 阻抗,与锂离子在电极-电解液界面通过固态扩散进入活性物质的综合效应有关,对应于低频区域的直线。从图 10 可以

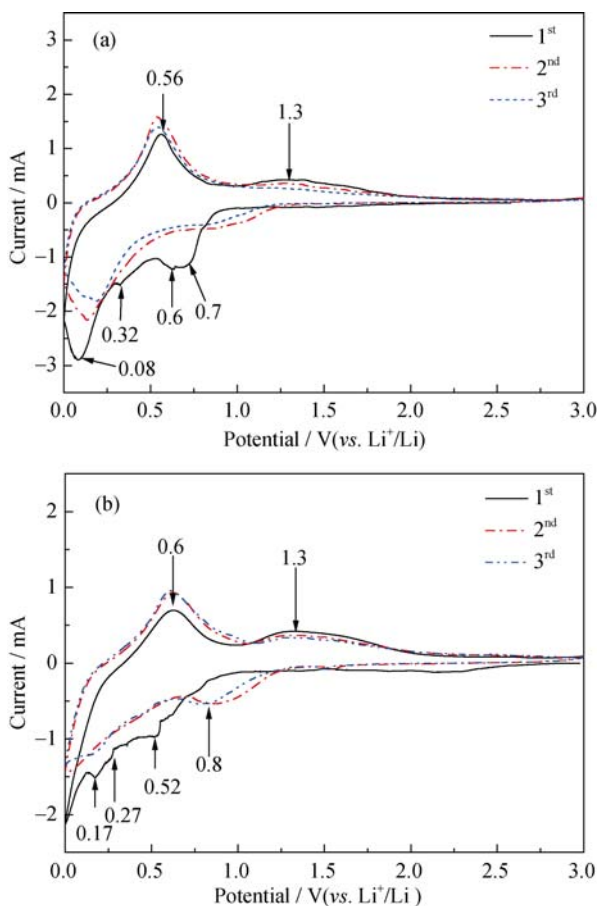


图 9 (a) SnO_2 和 (b) 6F-SnO_2 前三次循环伏安曲线

Fig. 9 Cyclic voltammograms (CVs) of (a) SnO_2 and (b) 6F-SnO_2 for 1st, 2nd, 3rd cycle

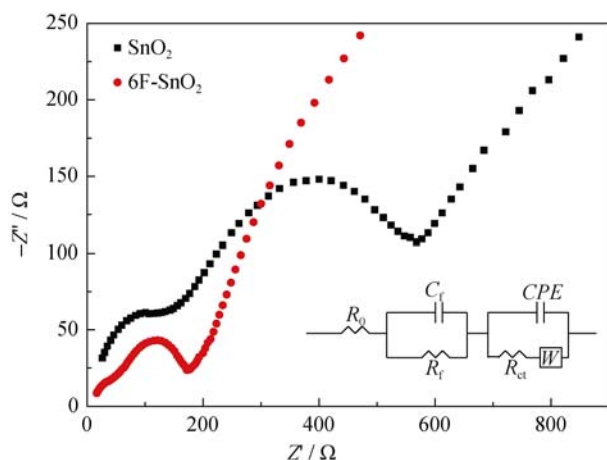


图 10 SnO_2 和 6F- SnO_2 的交流阻抗图谱
Fig. 10 Nyquist plots of SnO_2 and 6F- SnO_2

看出,样品 SnO_2 的交流阻抗图由一个位于高频区的半圆弧、一个位于中频区半圆弧及一条位于低频区的角度为 45° 的斜线组成。第一个半圆弧归因于锂离子穿过 SEI 钝化膜的传输电阻。第二个在中频区直径增大的半圆弧反映在电极和电解质界面电荷转移电阻升高。相比较而言,样品 6F- SnO_2 仅由一个直径更小的高频区的半圆弧和一条大于 45° 的斜线组成,没有中频区的半圆弧。因此,样品 6F- SnO_2 作为负极活性物质时具有更小的 R_f 和 W ,且 R_{ct} 接近 0,表明锂离子更容易穿过 SEI 膜,电荷转移更加容易,且锂离子更容易在电极表面迁移和扩散。

3 结论

1) 以 F127 为模板剂, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为锡源,尿素为沉淀剂,采用水热结晶联合后续热处理的方法制备出介孔 SnO_2 材料。所得介孔 SnO_2 具有 3~5 nm 的纳米级晶粒尺寸, $94\sim 138 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面积, 2~20 nm 的宽孔径分布范围;

2) 以具有介孔结构的 SnO_2 材料作为锂离子电池负极材料,可以有效缓冲 SnO_2 负极在脱嵌锂过程中的体积膨胀,表现出较高的充放电循环稳定性。介孔结构的存在还可以有效抑制 SnO_2 颗粒的团聚,提高其分散性能;

3) 模板剂 F127 添加量对介孔 SnO_2 的比表面积、孔结构及孔形状具有重要影响。介孔孔径尺寸影响着锂离子的迁移速率及电极的粉化程度,从而影响了电池的容量、循环性能和倍率性能。当 F127 添加量为 6.0 g 时,所得样品 6F- SnO_2 具有较高的比表面积和适中的孔径分布区间,表现出最佳的电化学性能,在 60 mA/g 电流密度下进行充放电,首次可逆容量可

达 609 mAh/g, 30 次循环后容量仍能保持在 434 mAh/g;

4) 循环伏安测试表明介孔孔道中滞留的 Li_2O 尺寸较小,且具有较高的活性,在一定电压范围内,可以部分发生可逆电化学反应,提供附加可逆容量。

参考文献:

- [1] DAHN J R, ZHENG T, LIU Y, *et al.* Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 1995, **270**(5236): 590–593.
- [2] IDOTA Y, KUBOTA T, MATSUFUJI A, *et al.* Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, **276**(5317): 1395–1397.
- [3] COURTNEY I A, DAHN J R. Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(6): 2045–2052.
- [4] FAN J, WANG T, YU C Z, *et al.* Ordered nanostructured tin-based oxides/carbon composite as the negative-electrode material for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2004, **16**(16): 1432–1436.
- [5] WANG J Z, DU N, ZHANG H, *et al.* Large-scale synthesis of SnO_2 nanotube arrays as high-performance anode materials of Li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*, 2011, **115**(22): 11302–11305.
- [6] YIN X M, LI C C, ZHANG M, *et al.* One-step synthesis of hierarchical SnO_2 hollow nanostructures via self-assembly for high power lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, **114**(17): 8084–8088.
- [7] WANG C, ZHOU Y, GE M Y, *et al.* Large-scale synthesis of SnO_2 nanosheets with high lithium-ion storage capacity. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **132**(1): 46–47.
- [8] ZHANG X, JIANG B, GUO J X, *et al.* Large and stable reversible lithium-ion storages from mesoporous SnO_2 nanosheets with ultralong lifespan over 1000 cycle. *Journal of Power Sources*, 2014, **268**: 365–371.
- [9] SHIVA K, KIRAN M S R N, RAMAMURTY U, *et al.* A broad pore size distribution mesoporous SnO_2 as anode for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**(11): 3643–3649.
- [10] LIU X W, ZHONG X W, YANG Z Z, *et al.* Gram-scale synthesis of graphene-mesoporous SnO_2 composite as anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **152**(10): 178–182.
- [11] YANG Z L, ZHAO S J, JIANG W, *et al.* Carbon-supported SnO_2 nanowire arrays with enhanced lithium storage properties. *Electrochimica Acta*, 2015, **158**: 321–326.
- [12] WU P, DU N, ZHANG H, *et al.* Carbon-coated SnO_2 nanotubes template-engaged synthesis and their application in lithium-ion

- batteries. *Nanoscale*, 2011, **3**(2): 746–750.
- [13] YANG Q, HU W B. Amorphous SnO₂-C composite fibers and their electrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(8): 861–888.
- [14] ZHANG C F, PENG X, GUO Z P, *et al.* Carbon-coated SnO₂/graphene nanosheets as highly reversible anode materials for lithium ion batteries. *Carbon*, 2012, **50**(5): 1897–1903.
- [15] YU Z J, WANG Y L, DENG H G, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of SnO₂/graphene anode material for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 515–520.
- [16] LI Y D, LU X, WANG H K, *et al.* Growth of ultrafine SnO₂ nanoparticles within multiwall carbon nanotube networks: non-solution synthesis and excellent electrochemical properties as anodes for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, 178: 778–785.
- [17] LIU Y F, HU Z H, XU K, *et al.* Surface modification and performance of activated carbon electrode material. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2008, **24**(7): 1143–1148.
- [18] KIM H, CHO J. Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO₂ lithium battery anode materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(7): 771–775.
- [19] SONG H H, YANG S B, CHEN X H. The effect on high charge/discharge rate performance of the lithium ion battery. *Chinese Journal of Power Sources*, 2009, **33**(6): 443–448.
- [20] WANG Y, SAKAMOTO J, KOSTOV S, *et al.* Structural aspects of electrochemically lithiated SnO: nuclear magnetic resonance and X-ray absorption studies. *Journal of Power Sources*, 2000, **89**(2): 232–236.
- [21] LOU X W, LI C M, ARCHER L A. Designed synthesis of coaxial SnO₂@carbon hollow spheres for highly reversible lithium storage. *Advanced Materials*, 2009, **21**(24): 2536–2539.
- [22] ZHANG Y L, LIU Y, LIU M L. Nano-structured columnar tin oxide thin film electrode for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(19): 4643–4646.
- [23] WANG J H, LI B, WU H Y, *et al.* Synthesis of mesoporous SnO₂ and its application in lithium ion battery. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2008, **24**(4): 681–685.
- [24] LIU B, CAO M H, ZHAO X Y, *et al.* Facile synthesis of ultrafine carbon-coated SnO₂ nanoparticles for high-performance reversible lithium storage. *Journal of Power Sources*, 2013, **243**: 54–59.
- [25] ZHANG Y X, ZHANG X J. The influence of the template agent on the order mesoporous carbon channel structure. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science)*, 2010, **37**(5): 83–87.
- [26] LI Z P, ZHAO R H, GUO F, *et al.* Preparation and characterization of ordered mesoporous alumina with high specific surface area with F127 as template. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, **29**(1): 13–17.
- [27] COURTNEY I A, MCKINNON W R, Dahn J R. On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**(1): 59–68.