

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201703293

www.whxb.pku.edu.cn

多壁纳米碳管约束二硫化锡作为锂离子电池负极的电化学行为

谷泽宇¹ 高嵩¹ 黄昊^{1,*} 靳晓哲¹ 吴爱民¹ 曹国忠^{1,2}¹大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;²华盛顿大学材料科学与工程学院, 西雅图, 华盛顿州 98195, 美国)

摘要: 通过两步法制备多壁纳米碳管约束 SnS₂ 纳米材料(SnS₂@MWCNT)。采用直流电弧等离子体法在甲烷气氛下制备多壁纳米碳管约束金属锡纳米结构(Sn@MWCNT)作为前驱体, 再通过硫化反应获得 SnS₂@MWCNT 纳米结构。对材料进行 Raman、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等物理表征的结果显示多壁纳米碳管长约 400 nm, 表面碳层晶化程度良好, 碳层厚度约 10 nm。以 SnS₂@MWCNT 纳米结构作为负极材料的锂离子电池显示出较为良好的电化学性能。其首次充放电库伦效率为 71%, 循环 50 次后, 容量仍保持 703 mAh·g⁻¹。SnS₂@MWCNT 纳米结构电极的高容量特性源于多种活性物质共同提供容量, 且各物质反应平台不同。平台呈现明显阶梯型, 缓解了体积膨胀效应对电极材料的破坏。

关键词: 锂离子电池; 多壁纳米碳管; 二硫化锡; 负极; 纳米材料

中图分类号: O646

Electrochemical Behavior of MWCNT-Constraint SnS₂ Nanostructure as the Anode for Lithium-Ion Batteries

GU Ze-Yu¹ GAO Song¹ HUANG Hao^{1,*} JIN Xiao-Zhe¹
WU Ai-Min¹ CAO Guo-Zhong^{1,2}

¹Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams(Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China; ²Department of Materials Science and Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA)

Abstract: Multi-walled carbon nanotube constrained SnS₂ (SnS₂@MWCNT) nanostructure is successfully realized through a facile 2-step process. Firstly, DC arc-discharge method is applied to fabricate Sn@MWCNT nanoparticles as the precursor that is subsequently converted into SnS₂@MWCNT through low-temperature vulcanization. Various analytical methods, including powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy, are used to ascertain the microstructure and morphology of the SnS₂@MWCNT nanoparticles. The results show that the SnS₂@MWCNT nanoparticles have a uniform structure of SnS₂ half-filled MWCNTs with average thickness of 10 nm and average length of ~400 nm. The electrochemical properties of the as-prepared SnS₂@MWCNT nanoparticles are studied using the nanoparticles as anode materials in Li-ion batteries. The SnS₂@MWCNT electrode presents high initial Coulombic efficiency of 71% and maintains a capacity

Received: January 4, 2017; Revised: March 13, 2017; Published online: March 29, 2017.

*Corresponding author. Email: huanghao@dlut.edu.cn; Tel: +86-0411-84706133.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51171033), Science and Technology Supported Plan (Industry Field) of Changzhou, China (CE20160022), Project of Innovative Talents Introduction and Training of Changzhou, China (CQ20153002) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (DUT16LAB03, DUT15LAB05).

国家科学自然科学基金(51171033), 常州工业支撑计划(CE20160022), 常州企业领军型创新人才引进培育项目(CQ20153002)及中央高校基本科研业务费重点实验室专项经费(DUT16LAB03, DUT15LAB05)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

of 703 mAh·g⁻¹ after 50 cycles. Excellent performance of the batteries benefits from the active electrochemical reactions of various chemical components, multi-step lithiation/delithiation behaviors, and the structural constraint from the MWCNTs.

Key Words: Lithium-ion battery; Multi-walled carbon Nanotube; Tin disulfide; Anode; Nanomaterial

1 引言

随着电动汽车与便携式电子设备的飞速发展, 锂离子电池逐渐成为备受关注的储能器件。目前, 对锂离子电池的关注点主要集中在高能量密度, 长循环寿命, 低成本及高安全性¹⁻³。而目前商业化的石墨类碳负极材料比容量仅为 372 mAh·g⁻¹, 其低比容量和能量密度远不能满足飞速发展的移动电子设备的要求, 并且进一步提高其容量的空间已不大^{4,5}。因此, 研发新型高比容量和循环寿命的锂离子电池负极材料成为目前研究工作的重点之一。

在当前锂离子电池负极材料研究工作中, SnS₂ 受到越来越多的关注, 其理论比容量可达到 645 mAh·g⁻¹, 远高于目前石墨类碳负极材料⁶。SnS₂ 为层状六方体的 CdI₂ 型结构⁷。在每一个晶胞结构中, 上下两层硫原子中间夹杂一层锡原子, 硫与锡形成共价键从而被约束在结构中⁸。尽管如此, 与其他锡基负极材料一样, SnS₂ 仍然存在一些问题: (1) 在脱嵌锂的过程中, 体积膨胀效应严重, 易导致电极材料粉化, 电极结构遭到破坏⁹⁻¹¹; (2) SnS₂ 本身导电性差, 反应中生成的多硫化物与 Li₂S 均不是电子良导体; (3) 电极反应过程中产生的多硫化物易溶于电解液中, 产生穿梭效应, 污染电解液。在充放电过程中, 不易溶解的 Li₂S_n (n ≥ 2) 多聚硫化物易沉积在阳极上, 导致电极活性物质利用率减少, 电池容量衰减^{12,13}。随着 SnS₂ 锂离子电池负极材料的关注度不断提高和本身存在的不足, 进行了大量实验探究来解决上述问题。现有的研究工作大多集中在将 SnS₂ 和导电材料进行复合, 如碳纳米管^{14,15}, 石墨烯¹⁶, 聚苯胺¹⁷ 和聚吡咯¹⁸ 等。上述方案不仅提高了导电性能, 同时使复合材料具有高稳定性, 在一定程度上缓解体积膨胀导致电极粉碎失效。在反应过程中放电产物-多硫化物(Li₂S_n)处于大量孔道中, 抑制了在电解液中的溶解和穿梭, 极大提高了电池性能^{19,20}。

本文采用直流电弧等离子体法制备 Sn@MWCNT 前驱体, 随后对其进行硫化反应

生成 SnS₂@MWCNT 纳米结构。通过物理表征, SnS₂@MWCNT 纳米结构呈现典型的纳米碳管结构, 直径约 50 nm, 长度约 400 nm, SnS₂ 半填充在碳管内。该纳米结构在电化学循环中具有如下优势: (1) 多壁纳米碳管以其稳定的化学结构有效约束 SnS₂ 在充放电过程中的体积膨胀; (2) 多壁纳米碳管阻碍了多聚硫化物的产生, 有效抑制了穿梭效应^{7,21}; (3) 多壁纳米碳管作为电子的良导体, 克服了 SnS₂ 导电性上的不足⁴。因此, 以 SnS₂@MWCNT 纳米结构作为锂离子电池负极, 体现了优异的电化学容量和循环稳定性。实验中, 首次充放电库伦效率为 71%, 体现出良好的可逆性。放电过程中, 多壁纳米碳管和 SnS₂ 同时参与反应, 由于两种物质反应电位不同, 放电平台呈现明显阶梯型, 有效避免了体积效应导致的活性电极材料的粉化和结构破坏。

2 实验部分

2.1 直流电弧等离子体法制备 Sn@MWCNT 纳米结构前驱体

在直流电弧纳米粉体制备设备内, 将纯度为 99.99% 的金属锡块作为负极, 碳棒作为正极。封闭腔体, 用真空泵抽至 10⁴ Pa。随后, 通入 0.03 MPa 氩气作为保护气体, 0.01 MPa 甲烷气体作为碳源。锡块在电流为 90 A 状态下蒸发 10 min, 生成粉体在腔体内沉积 120 min, 随后, 通入 0.025 MPa 空气钝化 12 h, 所得粉体即 Sn@MWCNT 纳米材料。

2.2 SnS₂@MWCNT 纳米结构制备

在手套箱中按照质量比 1 : 1 将升华硫与 Sn@MWCNT 纳米结构混合并置于密闭反应釜中。取出后, 将反应釜置于真空管式炉恒温区, 将管内压强抽至为 -0.1 MPa 并通入 0.02 MPa 氩气, 并按 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 300 °C, 保温 150 min。待降至室温后, 将反应釜中粉体置于坩埚中并再次放入真空管式炉恒温区。抽真空后通入氩气, 使管内压强维持在 -0.1 MPa, 按 10 °C·min⁻¹ 升温速率至 200 °C, 保温 150 min,

使粉体中过量硫升华脱出。降至室温后取出粉体，该粉体为 $\text{SnS}_2@\text{MWCNT}$ 纳米结构。

2.3 材料表征

采用英国雷尼绍公共有限公司生产的 InVia 拉曼光谱仪分析碳层结构，激发波长为 632.8 nm；采用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean X 射线衍射仪(Cu K_α 辐射, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, XRD)分析样品物相，扫描范围 $10^\circ\text{--}70^\circ$ ，扫描速度 $4 (\text{^\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ ，管压：50 kV；采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai220 S-TWIN 透射电子显微镜(TEM)观察样品形貌。

2.4 电池组装与电化学测试

将 $\text{SnS}_2@\text{MWCNT}$ 与粘结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)，科琴黑(EC-600JD)按照质量比 8 : 1 : 1 的比例均匀混合。加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液，混合搅拌成浆料均匀涂抹于铜箔上。将其置于恒温真空干燥箱中， $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h。降至室温后取出制备成直径 14 mm 电极片。在手套箱中，以锂片为对电极和参比电极，以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ (体积比为 1 : 1)为电解液，组装成 CR2025 纽扣电池。随后采用 LAND CT2001A 电池测试系统在对电池进行

恒流充放电测试和倍率性能测试，工作电压区间为 $0.01\text{--}3.00 \text{ V}$ (*vs* Li/Li^+)。通过 CHI660E 电化学工作站对电池进行循环伏安测试，电压区间 $0.01\text{--}3.00 \text{ V}$ (*vs* Li/Li^+)，扫描速率 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。对电池进行电化学阻抗测试，扫描频率 $100 \text{ kHz}\text{--}0.01 \text{ Hz}$ ，振幅为 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构

图 1 为 $\text{SnS}_2@\text{MWCNT}$ 纳米结构的 TEM 图。图 1(a)可明显的观察出所制备样品呈一维半填充纳米管状结构，且分布均匀。图 1(b)中可进一步观察出多壁碳纳米管长度约为 400 nm，图中深色部分为 SnS_2 ，半填充于多壁纳米碳管中。图 1(c)中可清楚看出外部碳层晶化程度良好，层状结构清晰，碳层厚度约为 10 nm，经测量其晶面间距约为 0.339 nm，与石墨(002)晶格结构相吻合。图 1(d)中，可明显看出 SnS_2 晶格条纹，测量其晶面间距为 0.316 nm，与 $\text{SnS}_2(100)$ 晶格结构相一致。在 TEM 图示中可看出多壁纳米碳管和 SnS_2 晶化程度良好，呈现出完整多壁纳米碳管包覆 SnS_2 结构。

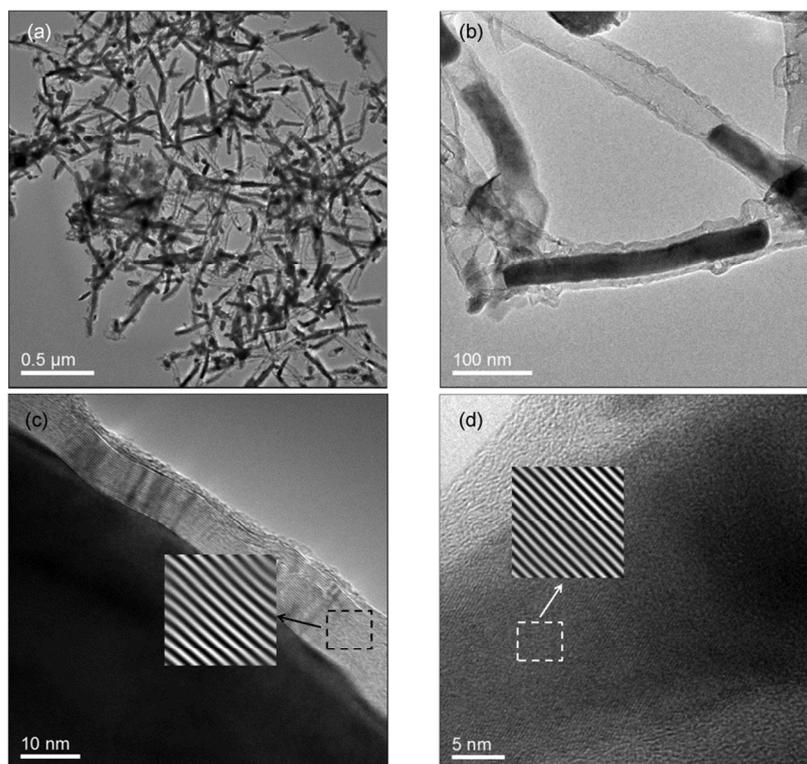


图 1 $\text{SnS}_2@\text{MWCNT}$ 纳米结构 TEM 图

Fig.1 TEM images of $\text{SnS}_2@\text{MWCNT}$ nanostructure

(a) TEM observation at the resolution of 500 nm; (b) TEM observation at the resolution of 100 nm;

(c) configuration of multi-walled carbon nanotubes; (d) configuration of SnS_2

图2(a)为所制备SnS₂@MWCNT纳米结构的XRD图。由图可看出所制备产物衍射峰与标准图(JCPDS 022-0951)相一致,说明产物为单一相的SnS₂。在图中可看出 $2\theta = 15^\circ$, 32° 和 50° 分别对应SnS₂的(001)(101)和(110)晶面衍射峰,峰型规整,峰宽较窄,说明材料晶化程度良好。不仅如此,外部碳层在 $2\theta = 25.9^\circ$ 出现(002)晶面衍射峰,说明在结构中碳层的晶化程度良好,呈现出完整石墨晶体结构。

为了进一步研究碳的存在形式,图2(b)给出SnS₂@MWCNT纳米结构的Raman图。图中两个明显的D峰(A_{1g} 振动模式),G峰(E_{2g} 振动模式)^{23,24}和2D峰(双声子共振拉曼峰)分别位于1345.6、1578.1和2697.4 cm^{-1} 。G峰与 sp^2 电子排布有关,并且在 π 轨道包含一个电子。2D峰表示碳原子的层间堆垛方式,是碳层厚度的体现。D峰代表了石墨的无序性和不连续性,主要用于表征结构的缺陷。G峰代表了典型的石墨或碳黑结构。图中可以看出G峰强度明显高于D峰,表明材料表面碳层晶化程度良好。D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)通常被用作表征石墨烯中缺陷密度的重要参数。 L_a —平面相关长度,

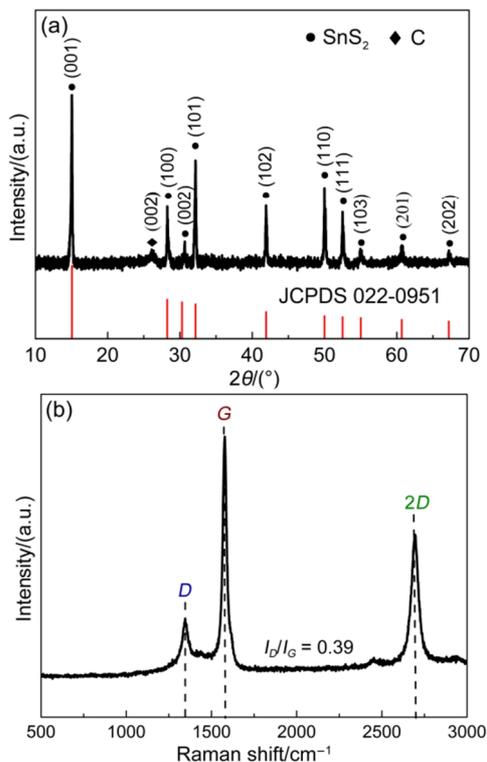


图2 SnS₂@MWCNT 纳米结构表征图
Fig.2 Structural characterization of SnS₂@MWCNT nanostructure

(a) XRD patterns and (b) Raman spectra of SnS₂@MWCNT nanostructure

又叫团簇直径,对于晶粒大于2 nm的石墨材料,根据 Tuinstra Koenig 方程可知D峰和G峰的强度比与晶粒尺寸关系为 $L_a = C_\lambda(I_D/I_G)^{-1}$,其中 $C_\lambda = 4.40 \text{ nm}$ ²⁵,本文中采用 Lorentzian 函数拟合可得 $I_D/I_G = 0.39$,经计算 $L_a = 11.28 \text{ nm}$ 。结果表明所制备的碳管结构完整,晶化程度良好。

图3为SnS₂@MWCNT纳米结构制备流程和充放电机理图。直流电弧等离子体法制备纳米结构是在真空环境下,通入Ar作为保护气体,CH₄气体作为碳源,通过直流放电过程将锡块和CH₄蒸发为等离子态,随着远离电弧中心温度降低,锡原子和碳原子聚集成核,形成Sn@MWCNT纳米结构,缓慢沉积附着于腔体壁上²³。随后进行的硫化反应制备SnS₂@MWCNT纳米结构。硫原子通过碳层缺陷处进入碳管内与Sn反应,形成SnS₂,由前文TEM图示可知此过程不会对碳管结构造成破坏。在放电过程时,多壁纳米碳管表面存在缺陷,外部Li⁺和电子首先通过多壁纳米碳管,进入内部与SnS₂进行嵌锂行为,外部多壁纳米碳管作为电子良导体,增强材料整体导电性。同时由于碳本身为层状结构,可与Li⁺进行脱嵌反应,体现出容量特性。充电过程中,Li⁺和电子按照原始路径脱出。SnS₂@MWCNT纳米结构具有良好的结构稳定性,使电池具有高容量和高循环寿命。

3.2 电池的充放电性能

图4为SnS₂@MWCNT纳米结构的电化学性能曲线。图4(a)为电极材料分别为SnS₂@MWCNT纳米结构与纯SnS₂纳米结构循环性能的对比如,由图可得知SnS₂@MWCNT纳米结构电极容量特性和循环稳定性要远高于纯SnS₂纳米结构。SnS₂@MWCNT纳米结构电极首次充放电库伦效

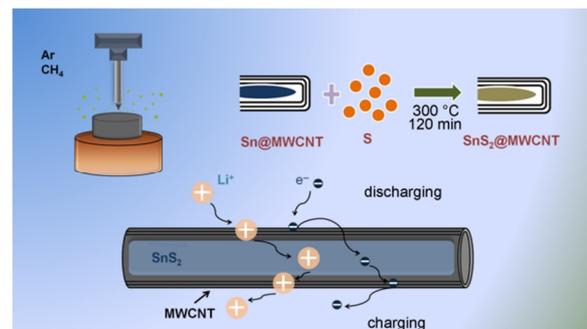
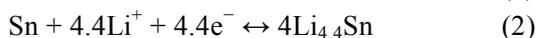


图3 SnS₂@MWCNT 纳米结构制备流程和充放电机理图

Fig.3 Process of preparation of SnS₂@MWCNT nanostructure and the mechanism of SnS₂@MWCNT electrode during discharging/charging process

率为71%，体现出良好的可逆性。反应中，初始容量良好源于SnS₂半填充于多壁纳米碳管内，锂离子通过碳管表面大量缺陷，大量进入碳管内部进行填充。该结构同时促进了电解液在内部空间充分分解^{26,27}。碳纳米管作为独立的储锂材料在前期已有大量研究工作，由于其表现出容量较低，通常作为对比材料进行研究^{28,29}。后期容量衰减是由于内部SnS₂在充放电过程中发生明显的体积膨胀，逐渐导致多壁纳米碳管内部空间被填充完全，储锂空间减少。同时在放电过程中电解液和电极界面发生反应形成固体电解质界面膜(SEI)产生不可逆容量³⁰，及部分可逆反应 $\text{SnS}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{S}$ 使得电极材料中SnS₂减少，对容量贡献逐渐减少^{7,27}。综上所述在多种原因共同作用下导致容量衰减。在随后的循环过程中，库伦效率逐渐稳定在95%左右。50次循环后，容量依旧可以保持703.8 mAh·g⁻¹，体现了良好的容量保持性。而对于纯SnS₂纳米结构，首次充放电过程库伦效率为70%，但在50次循环后，容量仅为156 mAh·g⁻¹，由于材料本身在充放电过程中剧烈的体积膨胀，导致电极材料的结构破坏，容量衰减。因此可以看出纯SnS₂纳米结构循环寿命低，电化学性能不理想。SnS₂纳米结构外部包覆的多壁纳米碳管在脱嵌锂过程中，不仅提供容量，同时在充放电过程中对电极材料的体积膨胀起到一定束缚作用，有效的防止电极材料粉碎而失效，使电池具有良好的循环稳定性。

图4(b)为SnS₂@MWCNT纳米结构电极在300 mA·g⁻¹电流密度下的充放电曲线图。在电池进行脱嵌锂过程中，主要进行三步反应^{31,32}：



在首次放电过程中可明显看到两个放电平台，0.6–1.8 V对应的放电平台是由于(1)式反应和SEI膜的形成，0.2–0.3 V对应的放电平台是由于(2)式和(3)式的化学反应。在图中可看出，由于(1)式为部分逆反应，第一个平台逐渐减弱直至消失，最后只存有(2)式和(3)式对应的充放电平台，整个充放电过程可看为Sn和C的脱嵌锂过程。反应中生成的易溶硫化物(Li₂S)填充于多壁纳米碳管内部，避免污染电解液。SnS₂@MWCNT结构充分利用了中间产物作为体积膨胀的缓冲物质，使电池具有良好的循环性能。

图4(c)为SnS₂@MWCNT纳米结构电极分别在300, 700和5000 mA·g⁻¹电流密度下循环

性能图。即使在5000 mA·g⁻¹倍率下，50次放电后容量仍可以维持在301 mAh·g⁻¹。SnS₂@MWCNT纳米结构电极相对于纯SnS₂纳米结构电极，容量有了很大提升，主要是由于外部碳层的包覆。在充放电过程中，碳层的主要作用有以下几点：(1) SnS₂本身电子传导率低，外部包覆碳层可有效提高电子传导率，提高脱嵌锂能力³³。(2) 外部碳层本身可为材料提供容量，有效提高电极材料本身容量。(3) 碳层在脱锂过程中，对电极材料的膨胀起到很好的

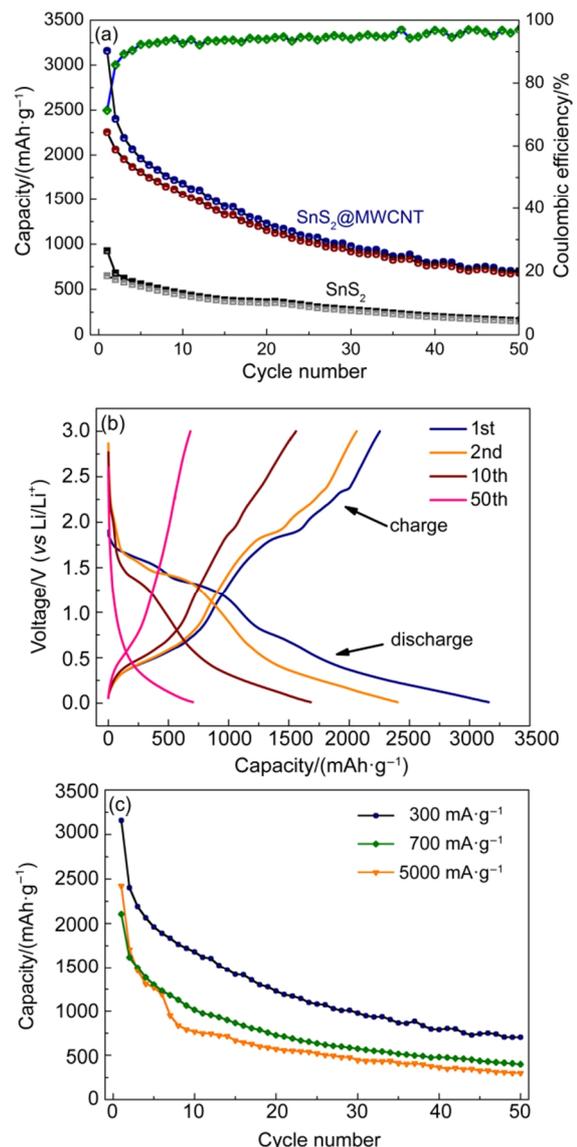


图4 SnS₂@MWCNT纳米结构电极电化学性能表征
Fig.4 Electrochemical performance of SnS₂@MWCNT electrode

(a) cycling performance of SnS₂@MWCNT and pure SnS₂ at 300 mA·g⁻¹; (b) discharge/charge curves for SnS₂@MWCNT at 300 mA·g⁻¹; (c) cycling performance of SnS₂@MWCNT at different current densities of 300, 700 and 5000 mA·g⁻¹

抑制作用，防止过大体积效应导致电极粉化失效。(4) 碳包覆层能够稳定电极与电解液的界面，使 SnS₂@MWCNT 纳米结构与电解液之间形成稳定的 SEI 膜，提高材料的循环性能。

3.3 循环伏安曲线

图 5 为 SnS₂@MWCNT 纳米结构电极在 0.1 mV·s⁻¹ 下的循环伏安(CV)曲线，扫描范围为 0.01–3.00 V。图 5 记录了电池前三个循环的氧化还原反应，主要反应为前文(1)、(2)、(3)式。第一个还原过程中，0.6–1.8 V 还原峰主要发生(1)式反应，表示了 SnS₂ 的分解和 Li₂S 的形成，并在此过程中伴随着 SEI 膜的形成³⁴。该反应是一个部分可逆反应，并且反应是一个渐进过程，随着嵌入锂离子的浓度不断增加，首先形成 Li_xSnS₂ (0 < x < 2) (SnS₂ + xLi⁺ + xe⁻ ↔ Li_xSnS₂)，锂离子嵌入 SnS₂ 层状结构中。随着嵌入锂离子浓度的继续增加，导致 Sn–S 断裂，完全生成 Sn 和 Li₂S，其中 Li₂S 填充在结构内部可以起到一个缓冲体积膨胀的作用，反应生成的 Sn 继续参与反应。在 0.2–0.3 V 左右的 E, F 两点主要发生锂和锡的合金/脱合金反应及碳的脱嵌锂过程。外部碳层的存在不仅作为骨架结构缓冲体积膨胀和作为电子良导体，提高导电

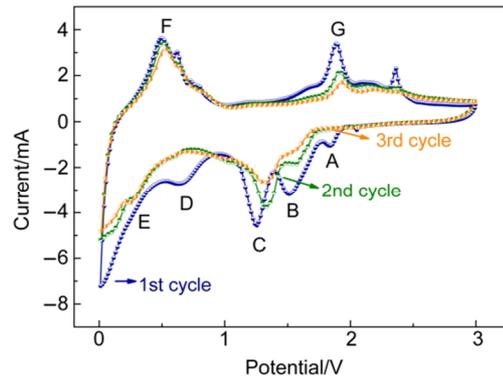


图 5 SnS₂@MWCNT 纳米结构电极循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammogram of SnS₂@MWCNT electrode

性，并有明显脱嵌锂反应，对容量有一定贡献。在随后的反应中，0.6–1.8 V 范围的还原峰逐渐形成两个变为两个主峰，反应中 SnS₂ 总是体现为部分可逆性，而锂和锡的合金化反应及碳的脱嵌锂反应体现出高度可逆性³⁵。根据前三次循环的 CV 曲线变化可推断后续反应主要为 Sn 的氧化还原反应，在反应中碳层中填充 Li₂S，不仅防止生成的硫化物溶解到电解液中污染电解液，同时对体积膨胀起到缓冲作用。

3.4 电化学阻抗谱

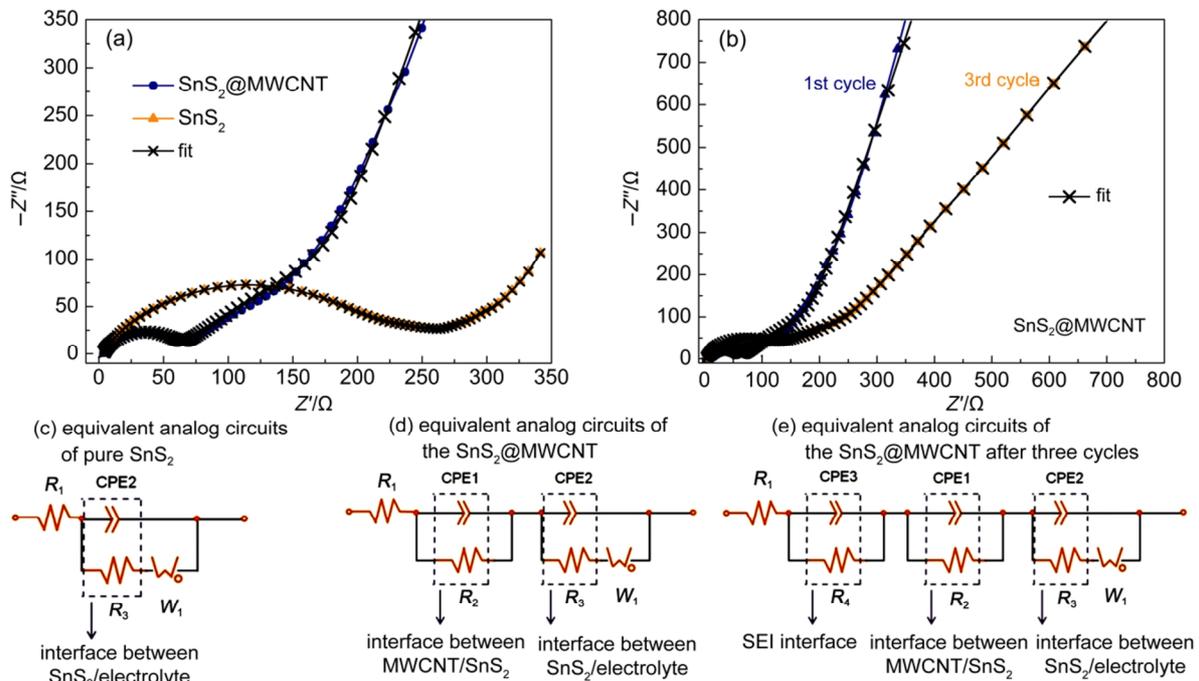


图 6 (a)SnS₂@MWCNT 纳米结构电极与纯 SnS₂ 纳米结构初始电化学阻抗谱;(b)SnS₂@MWCNT 纳米结构首次循环和第三次循环后阻抗谱;(c-e)SnS₂@MWCNT 纳米粒子电极和纯 SnS₂ 纳米粒子电极阻抗谱等效模拟电路

Fig.6 (a) EIS of the SnS₂@MWCNT electrode and pure SnS₂ electrode, (b) EIS of the SnS₂@MWCNT electrode after 1st and 3rd cycles; (c-e) Equivalent analog circuits of the SnS₂@MWCNT electrode and pure SnS₂

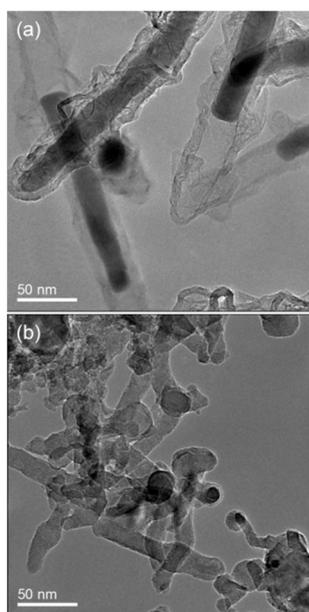


图7 (a) SnS_2 @MWCNT 纳米结构初始 TEM 图;
(b) SnS_2 @MWCNT 纳米结构 50 次循环后 TEM 图
Fig.7 (a) Initial TEM images of SnS_2 @MWCNT
nanostructure; (b) After 50 cycles TEM images of
 SnS_2 @MWCNT nanostructure

为了进一步探究 SnS_2 @MWCNT 纳米结构电极电化学特性,对 SnS_2 @MWCNT 纳米结构电极进行了电化学交流阻抗(EIS)测试。阻抗图中曲线分为两部分,一部分为半圆表示高频区,另一部分为直线表示低频区。半圆区产生的阻抗是由于电解液与电极界面间电荷传递作用引起的阻抗,半圆半径越小,对应锂离子在界面迁移的电阻越小。直线部分是离子在电极中的扩散引起的阻抗,直线斜率越大,对应锂离子在电极内部扩散的电阻越小^{26,36}。经电路拟合,图6(a)中可看出 SnS_2 @MWCNT 纳米粒子电极初始界面接触电阻远小于纯 SnS_2 纳米结构电极初始界面接触电阻,这是由于碳本身作为离子的良导体,促进了离子在界面上的迁移速率³⁷,提高了在界面上的电化学反应。由此可得知,外部碳层有利于提高了电极材料导电性,减小了界面接触电阻并提高了锂离子在电极界面上传导速率。图6(b)为 SnS_2 @MWCNT 纳米结构电极首次及第三次循环后的阻抗谱。图中锂离子在界面处的迁移电阻随着循环次数增加而增大,在高频区会拟合出一个额外的界面(CPE3, R_4),其对应着材料表面所形成的 SEI 膜界面^{38,39}。界面电阻增大的原因可能是因为内部活性物质在循环过程中不可逆恢复所导致。

图7(a)为 SnS_2 @MWCNT 纳米结构循环前在 50

nm 分辨率下 TEM 图,图7(b)为 SnS_2 @MWCNT 纳米结构在 50 次循环后在 50 nm 分辨率下 TEM 图。通过对比,可看出循环后内部 SnS_2 由于体积膨胀,完全填充多壁纳米碳管内部。由于电极制备过程中与粘结剂,导电剂混合使得 SnS_2 @MWCNT 纳米粒子表面碳层不明显。虽然大部分活性物质依旧呈现一维纳米管状结构,但部分活性物质仍存在粉化现象,如虚线框所示。

4 结论

本文采用直流等离子体电弧法及硫化反应制备 SnS_2 @MWCNT 纳米结构。将生成产物 SnS_2 @MWCNT 纳米结构作为锂离子电池负极材料,考察了其电化学行为。研究表明,首次充放电过程库伦效率为 71%,经过 50 次循环,容量仍保持 $703 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。即使在 $5000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 倍率下,50 次放电后容量依然可保持 $301 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,显示出了良好的倍率特性。多壁纳米碳管的包覆有效克服了反应中间产物穿梭效应对电池造成的影响,提高了循环稳定性。同时,外部碳层作为电子的良导体,极大的减小了电极材料中电荷转移阻抗,促进了充放电过程中脱嵌锂行为。多壁纳米碳管的稳定结构与在反应中生成产物对内部物质反应过程中体积膨胀效应起到了良好得缓冲作用,避免了电极材料粉化失效,延长了循环寿命。因此, SnS_2 @MWCNT 纳米结构作为锂离子电池负极材料具有很好的应用前景。

References

- (1) Liang, X.; Hart, C.; Pang, Q.; Garsuch, A.; Weiss, T.; Nazar, L. F. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5682. doi: 10.1038/ncomms6682
- (2) Manthiram, A.; Chung, S.; Zu, C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980. doi: 10.1002/adma.201405115
- (3) Yao, Z. D.; Wei, W.; Wang, J. L.; Yang, J.; Nu, L. Y. *N.* **2011**, *27*, 1005. [姚真东, 魏巍, 王久林, 杨军, 努丽丽娜. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1005.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110345
- (4) Chang, K.; Wang, Z.; Huang, G.; Li, H.; Chen, W.; Lee, J. Y. *J. Power Sources* **2012**, *201*, 259. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.132
- (5) Chen, S. Y.; Wang, Z. X.; Fang, X. P.; Zhao, H. L.; Liu, X. J.; Chen, L. Q. **2011**, *27*, 97. [陈仕玉, 王兆祥, 房向鹏, 赵海雷, 刘效疆, 陈立泉. 物理化学学报, **2011**, *27*, 97.] doi: 10.3866/PKU.WHXB 20110134
- (6) Sun, H.; Ahmad, M.; Luo, J.; Shi, Y.; Shen, W.; Zhu, J. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 319. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.09.005
- (7) Liu, Z.; Deng, H.; Mukherjee, P. P. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 4000. doi: 10.1021/am5068707

- (8) Bandura, A. V.; Evarestov, R. A. *Surf. Sci.* **2015**, *641*, 6. doi: 10.1016/j.susc.2015.04.027
- (9) Nitta, N.; Yushin, G. *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31*, 317. doi: 10.1002/ppsc.201300231
- (10) Ji, X.; Evers, S.; Black, R.; Nazar, L. F. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 325. doi: 10.1038/ncomms1293
- (11) Manthiram, A.; Fu, Y.; Su, Y. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1125. doi: 10.1021/ar300179v
- (12) Xiao, L.; Cao, Y.; Xiao, J.; Schwenzler, B.; Engelhard, M. H.; Saraf, L. V.; Nie, Z.; Exarhos, G. J.; Liu, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1176. doi: 10.1002/adma.201103392
- (13) Ma, G.; Wen, Z.; Jin, J.; Lu, Y.; Rui, K.; Wu, X.; Wu, M.; Zhang, J. *J. Power Sources* **2014**, *254*, 353. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.085
- (14) Guo, J.; Xu, Y.; Wang, C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4288. doi: 10.1021/nl202297p
- (15) Chen, J. J.; Jia, X.; She, Q. J.; Wang, C.; Zhang, Q.; Zheng, M. S.; Dong, Q. F. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8062. doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.069
- (16) Zhang, F.; Dong, Y.; Huang, Y.; Huang, G.; Zhang, X. *J. Phys. Conf. Series* **2012**, *339*. doi:10.1088/1742-6596/339/1/012003
- (17) Zhang, S.; Zhang, L.; Wang, W.; Xue, W. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2041. doi: 10.1016/j.synthmet.2010.07.029
- (18) Liang, X.; Liu, Y.; Wen, Z.; Huang, L.; Wang, X.; Zhang, H. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6951. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.132
- (19) Mikhaylik, Y. V.; Akridge, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969. doi: 10.1149/1.1806394
- (20) Cheon, S.; Ko, K.; Cho, J.; Kim, S.; Chin, E.; Kim, H. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A796. doi: 10.1149/1.1571532
- (21) Luo, W.; Huang, L.; Guan, D. D.; He, R. H.; Li, F.; Mai, L. Q. **2016**, *32*, 1999. [罗雯, 黄磊, 关豆豆, 贺汝涵, 李枫, 麦立强. 物理化学学报, **2016**, *32*, 1999.] doi: 10.3866/PKU.WHXB.201605032
- (22) Liu, C.; Huang, H.; Cao, G.; Xue, F.; Paredes Camacho, R. A.; Dong, X. *Electrochim. Acta* **2014**, *144*, 376. doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.068
- (23) Marcinek, M.; Hardwick, L. J.; Richardson, T. J.; Song, X.; Kostecki, R. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 965. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.084
- (24) Nichols, J.; Deck, C.; Bandaru, P.; Saito, H. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 64306. doi: 10.1063/1.2783945
- (25) Kim, H. S.; Chung, Y. H.; Kang, S. H.; Sung, Y. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3606. doi: 10.1016/j.electacta.2009.01.030
- (26) Jiang, X.; Yang, X.; Zhu, Y.; Shen, J.; Fan, K.; Li, C. J. *Power Sources* **2013**, *237*, 178. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.048
- (27) Noerochim, L.; Wang, J.; Chou, S.; Li, H.; Liu, H. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 314. doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.078
- (28) Zhai, C.; Du, N.; Zhang, H.; Yu, J.; Yang, D. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, *3*, 4067. doi: 10.1021/am200933m
- (29) Ruffo, R.; Hong, S. S.; Chan, C. K.; Huggins, R. A.; Cui, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11390. doi: 10.1021/jp901594g
- (30) Wang, G.; Peng, J.; Zhang, L.; Zhang, J.; Dai, B.; Zhu, M.; Xia, L.; Yu, F. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3659. doi: 10.1039/C4TA06384H
- (31) Kim, T.; Kim, C.; Son, D.; Choi, M.; Park, B. *J. Power Sources* **2007**, *167*, 529. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.040
- (32) Kim, H. S.; Chung, Y. H.; Kang, S. H.; Sung, Y. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3606. doi: 10.1016/j.electacta.2009.01.030
- (33) Liu, J.; Wen, Y.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5259. doi: 10.1039/c5ta00431d
- (34) Liu, J.; Gu, M.; Ouyang, L.; Wang, H.; Yang, L.; Zhu, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8052. doi: 10.1021/acsami.6b00627
- (35) Huang, H.; Gao, S.; Wu, A.; Cheng, K.; Li, X.; Gao, X.; Zhao, J.; Dong, X.; Cao, G. *Nano Energy* **2017**, *31*, 74. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.10.059
- (36) Li, T.; Wang, Y.; Tang, R.; Qi, Y.; Lun, N.; Bai, Y.; Fan, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9470. doi: 10.1021/am402205z
- (37) Xia, T.; Zhang, W.; Murowchick, J.; Liu, G.; Chen, X. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5289. doi: 10.1021/nl402810d
- (38) Liu, Y.; Yu, H.; Quan, X.; Chen, S.; Zhao, H.; Zhang, Y. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6843. doi: 10.1038/srep06843