

SnO₂@C/还原氧化石墨烯的制备及其作为锂离子电池负极材料的性能

钱晨亮, 古飞蛟, 金双玲, 王晓瑞, 张 睿, 金鸣林

(上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418)

摘 要: SnO₂ 作为锂离子电池负极材料, 因其储量丰富、放电电位低(小于 1.5 V)、理论容量高等优点而被广泛研究。然而, SnO₂ 的电导率差, 且在锂离子脱嵌过程中会产生巨大的体积膨胀(300%), 导致其倍率性能和循环稳定性差, 限制了其实际应用。以 SnCl₂、L-抗坏血酸和氧化石墨烯(GO)作为反应物, 采用一步水热法制备了 SnO₂@C/rGO 纳米复合材料。由 L-抗坏血酸缩聚成的无定形碳可作为间隔剂有效抑制石墨烯(rGO)片层间的堆积, 且可作为胶合剂将 SnO₂ 纳米颗粒锚定于 rGO 片层之上, 有效提高了电极的循环稳定性。在电流密度为 0.1 C(1 C=783 mA/g)时, 180 次循环后容量为 731 mA·h/g, 在 5 C 的大电流下可逆容量达 410 mA·h/g。上述研究结果为高性能 SnO₂ 负极材料的制备提供了新的科学途径。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 还原氧化石墨烯; 无定形碳; 氧化锡

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1215-08

网络出版时间: 2022-04-01



Preparation of SnO₂@C/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as Anode Materials for Lithium-Ion Battery

QIAN Chenliang, GU Feijiao, JIN Shuangling, WANG Xiaorui, ZHANG Rui, JIN Minglin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: SnO₂ is widely investigated as one of anode materials for lithium-ion batteries due to its natural abundance, low discharge potential (less than 1.5 V) and high theoretical capacity. However, the low electrical conductivity and large volume expansion (300%) during Li⁺ insertion/extraction results in the poor cyclability and rate capability of SnO₂, thus restricting its practical applications. In this study, SnO₂@C/rGO nanocomposites were prepared by an one-step hydrothermal method with SnCl₂, L-ascorbic acid and GO as reactants. The L-ascorbic acid-derived amorphous carbon served as a spacer to inhibit the stacking of rGO sheets and acted as a coupling agent to strongly anchor SnO₂ nanoparticles on the rGO sheets. The as-obtained SnO₂@C/rGO nanocomposite delivers a specific capacity of 731 mA·h/g after 180 cycles at a current density of 0.1 C (1 C= 783 mA/g) and a high reversible capacity of 410 mA·h/g at a large current rate of 5 C. This study provides a promising route for the preparation of high-performance SnO₂ anode materials.

Keywords: lithium-ion battery; anode materials; reduced graphene oxide; amorphous carbon; tin oxide

随着信息时代的到来和电动汽车工业的快速发展, 对容量高、倍率性能好、循环性能稳定的锂离子电池的需求愈加迫切。目前的商用负极材料石墨比容量较低(373 mA·h/g), 难以满足目前的能源市场。SnO₂ 因其储量丰富、放电电位低(小于 1.5 V)、理论容量高而被广泛研究^[1-3]。然而, SnO₂ 的电导率差, 且在锂离子脱嵌过程中会产生巨大的体积膨

胀(300%)^[4-5], 导致其倍率性能和循环稳定性差, 限制了其实际应用。为了提高 SnO₂ 的电化学性能, 研究人员进行了许多探索, 包括减小粒径、纳米结构设计及与碳材料复合等方式^[5]。

石墨烯作为一种比表面积大、电导率高和柔韧性好的二维结构碳材料, 被认为是 SnO₂ 理想的复合基质。然而, 石墨烯(rGO)片层表面的 SnO₂ 颗粒在

收稿日期: 2021-08-16。 修订日期: 2021-09-25。

基金项目: 上海应用技术大学协同创新基金(XTCX2020-5)。

第一作者: 钱晨亮(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 金双玲(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-08-16. Revised date: 2021-09-25.

First author: QIAN Chenliang (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 196081108@mail.sit.edu.cn

Correspondent author: JIN Shuangling (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jinshuangling@sit.edu.cn

电化学循环过程中易发生团聚并脱落,使 $\text{SnO}_2/\text{石墨烯}$ 复合材料的循环性能不佳。为解决上述问题,可在 $\text{SnO}_2/\text{石墨烯}$ 复合材料中引入第二碳组分——无定形碳,通过无定形碳层对 SnO_2 纳米颗粒的包裹与缓冲作用,可进一步提升电极材料的结构稳定性^[6–8]。如 Yue 等以氧化石墨烯(GO)、葡萄糖、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过水热和高温热处理工艺合成了 $\text{SnO}_x/\text{C}/\text{G}$ 纳米复合材料,该材料在 200 mA/g 的电流密度下,50 次循环后容量为 700 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ^[9]。Hyungsub Woo 等利用葡萄糖作为碳源,通过低温水热和高温碳化相结合的方法在 SnO_2 与石墨烯(rGO)之间引入无定形碳层,所得材料在 78.3 mA/g 的电流密度下的可逆容量保持在 500 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 左右^[2]。然而,上述研究在引入无定形碳的制备过程中都采用了高温热处理的方法,能耗高且耗时长。此外,有研究表明^[7],高温热处理过程会去除 GO 表面的官能团,使 SnO_2 和石墨烯片层间的界面作用减弱,从而使电极结构稳定性变差。

基于以上考虑,本研究以 SnCl_2 、L-抗坏血酸和 GO 为原料,通过简单的一步水热法合成了 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 纳米复合材料。L-抗坏血酸分子利用其丰富的—OH 基团,可络合 Sn^{2+} 并同时和 GO 产生键合作用,且 L-抗坏血酸分子可在水热过程中缩合为无定形碳层,将 SnO_2 颗粒包裹并锚定于 rGO 片层表面,抑制了其在循环过程中的团聚与脱落,提高了 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 材料的循环稳定性。此外,无定形碳层可有效抑制 rGO 片层的堆积,为 Li^+ 提供了扩散通道,使 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 材料具有较高的可逆容量与倍率性能。该材料在电流密度为 0.1 C (1 C=783 mA/g) 时,180 次循环后容量为 731 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,在 5 C 的大电流下可逆容量达 410 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

1 实验

1.1 样品的制备

通过改进 Hummers 法将石墨氧化剥离得到 GO 分散液。称取 0.5 g SnCl_2 溶于 0.4 mL 浓盐酸中搅拌至完全溶解,同时称取 0.267 5 g L-抗坏血酸溶于 13 mL 蒸馏水中溶解,然后将 SnCl_2 溶液滴加到 L-抗坏血酸溶液中搅拌 10 min 后,加入 107 mL GO 分散液(5 mg/mL)并继续搅拌 30 min,随后将其转移至 90 mL 高压反应釜中,于 170 °C 反应 2 h,待冷却至室温后,离心取出黑色沉淀,并用去离子水和无水乙醇冲洗数次,经冷冻干燥(−59 °C)后得到 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 材料。采用同样的工艺,以 SnCl_2 、GO 为原料

合成了 SnO_2/rGO ,以 SnCl_2 和 L-抗坏血酸为原料合成了 $\text{SnO}_2@\text{C}$,以 GO 和 L-抗坏血酸为原料合成了 C/rGO,仅以 GO 为原料合成了 rGO。

1.2 样品的表征

利用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测试样品的物相组成。通过扫描激光波长为 514.5 nm 的 RENISHAW 激光 Raman 光谱仪记录样品的 Raman 光谱。通过 TECNAI 场发射透射电子显微镜(TEM)来观察样品的形貌和晶格条纹分布。在室温下将样品 100 °C 预处理后,用 Micromeritics ASAP 2010 型氮气吸附-脱附仪测试样品的吸附-脱附曲线,并分析样品的比表面积和孔隙结构。通过 STA6000 型热重分析仪,将样品在空气中以 10 °C/min 的加热速率升温至 800 °C,来测定样品中碳组分的含量。

1.3 电化学测试

将电极材料组装为 CR2016 扣式电池进行电化学测试。将活性材料、炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比 8:1:1 称重后,分散于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,磁力搅拌 8 h 后在铜箔上涂布成膜。将湿膜在 60 °C 鼓风烘箱中烘干后,再于 110 °C 真空中干燥 11 h,利用打孔机裁剪为半径为 0.6 cm 的电极极片,其中活性物质的载量为 0.409 mg/cm^2 (采用 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 作为活性物质计算)。在充氩手套箱中组装半电池,采用金属锂为对电极,Celgard 2400 隔膜和 1 mol/L LiPF_6 的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和乙基碳酸甲酯(EMC)(体积比为 1:1:1)溶液为电解液。在蓝电 CT2001A 多通道电池测试系统上进行充放电循环,电压范围为 0.01~3.00 V。循环伏安测试在 CHI1000C 上进行,扫描速率为 0.1 mV/s,扫描范围为 0~3 V。以 0.01~100.00 kHz 的扫描频率和 0.1 mV 的交流电压在 CHI750E 电化学工作站上进行交流阻抗分析。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1a 为各样品的 X 射线衍射谱。rGO 和 C/rGO 分别在 $2\theta=24.58^\circ$ 、 24.05° 处出现了石墨烯的(002)晶面衍射峰。 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 、 SnO_2/rGO 、 $\text{SnO}_2@\text{C}$ 在 $2\theta=26.6^\circ$ 、 33.9° 、 51.8° 的 3 个衍射峰对应于四方相 SnO_2 的(110)、(101)和(211)晶面(JCPDS 41-1145)^[10]。通过谢乐公式计算可得 SnO_2/rGO 和 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的平均晶粒尺寸分别为 2.4、2.3 nm, $\text{SnO}_2@\text{C}$ 的平均晶粒尺寸则为 7 nm,这说明 GO 的存在有效抑制了 SnO_2 晶粒的粗化。

图 1b 为各样品的 Raman 光谱。含有 rGO 的样品在 $1\,347\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,601\text{ cm}^{-1}$ 处出现的散射峰对应于碳材料的 D 峰和 G 峰^[11]。在样品 $\text{SnO}_2@\text{C}$ 的 Raman 谱中也出现了 D 峰和 G 峰,这表明在水热过程中 L-抗坏血酸缩合碳化成为了无定形碳。利用 D 峰和 G 峰的强度积分比 I_D/I_G 可衡量碳材料的无序度和缺陷程度。原料 GO 的 I_D/I_G 为 1.953, 而 rGO、C/rGO、 SnO_2/rGO 、 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 样品 I_D/I_G 分别增加到 2.103、2.011、2.010、2.015, 表明 GO 经水热反应后缺陷增加, 这是由于 GO 在水热过程中表面含氧官能团的脱除形成了更多的缺陷所致^[11-13]。

图 1c 为样品的 FTIR 谱。各样品在 $3\,410$ 、 $1\,620$ 、 $1\,386$ 、 $1\,130\text{ cm}^{-1}$ 和 620 cm^{-1} 处表现出明显的振动峰。 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 的伸缩振动峰^[14], $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 为 C=C 的伸缩振动和吸附水分子的 O—H 弯曲振动^[15], 而 $1\,386$ 、 $1\,130\text{ cm}^{-1}$ 和 620 cm^{-1} 处的峰分别

对应 O—H 的变形振动、C—OH 的 C—O 振动和 O—H 的面外弯曲振动^[15]。与 rGO 和 $\text{SnO}_2@\text{C}$ 样品相比, $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的峰强度明显减弱, 这表明 rGO 表面的—OH 与无定形碳层的—OH 之间形成了较强的氢键作用^[16], 且 L-抗坏血酸的烯二醇基 C3 位的—OH 易于电离出 H^+ 呈电负性, 对 Sn^{2+} 产生络合作用, 因此 L-抗坏血酸分子可作为媒介将 SnO_2 纳米颗粒固定于 rGO 片层表面。图 1d 为 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 和 SnO_2/rGO 在空气气氛中的 TG 曲线, 可观察到 2 个阶段的质量损失。第一阶段质量损失为室温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 2 个样品的失重率均为 9%, 源于样品中吸附水的去除。第二阶段质量损失发生在 $140\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 对应于样品中碳组分的燃烧, 因此可得 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 和 SnO_2/rGO 中 SnO_2 含量分别为 39%、19%。2 个样品制备时 SnCl_2 原料的加入量相同, 水热反应后 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 中较高的 SnO_2 含量是由于 L-抗坏血酸对 Sn^{2+} 的吸附聚集作用, 有利于 SnO_2 的成核结晶过程。

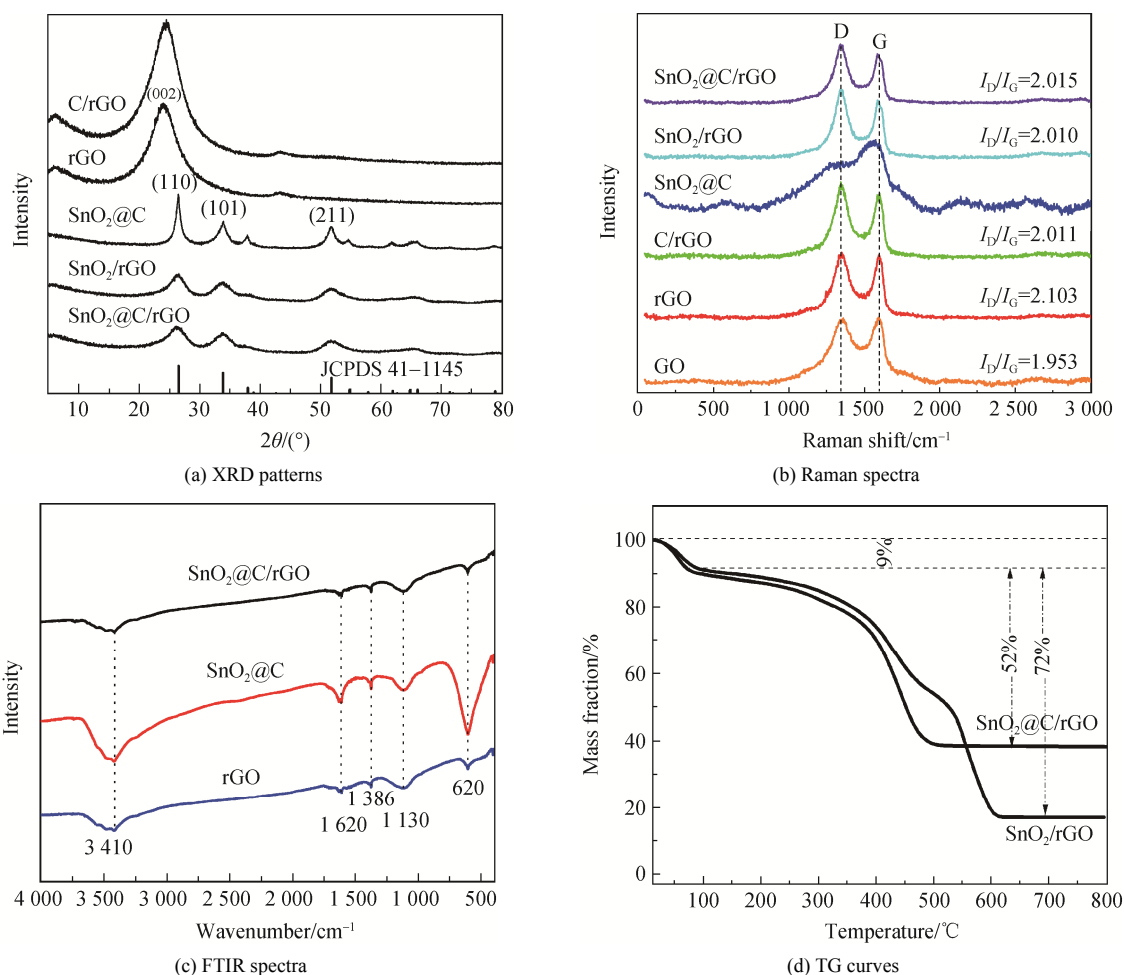


图 1 不同样品的 X 射线衍射谱、Raman 光谱、红外光谱和热重曲线
Fig. 1 XRD patterns, Raman spectra, FTIR spectra and TG curves of different samples

图 2 为 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 和 SnO_2/rGO 样品的 TEM 照片。与 rGO(图 2a 插图)对比, 图 2a 和图 2c 可以

观察到 2 个样品均有无数纳米颗粒均匀分散于 rGO 片层表面。在图 2b 和图 2d 中的高倍照片中, 2 个

样品中的晶格条纹间距 1.76、2.64 nm 和 3.34 nm 分别对应于四方相 SnO_2 的(211)、(101)、(110)晶面, 晶粒尺寸为 2~3 nm 左右, 这与 XRD 分析结果一致。由于无定形碳层较薄、且无序度较大, 在 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的 TEM 图片中未能明显分辨出无定形碳的结构, 但结合 Raman 结果, 可推测水热过程原位生成的无定形碳层包裹于 SnO_2 颗粒的表面。

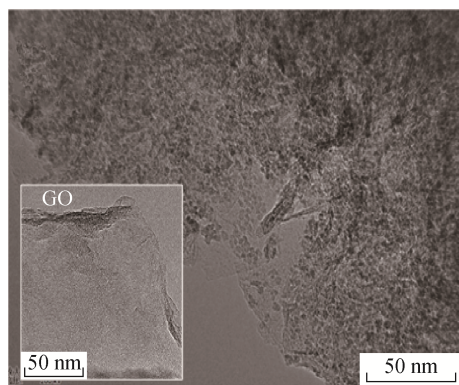
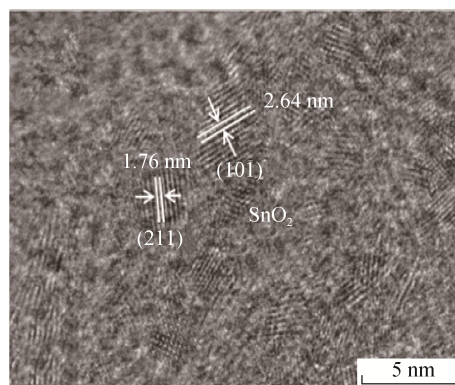
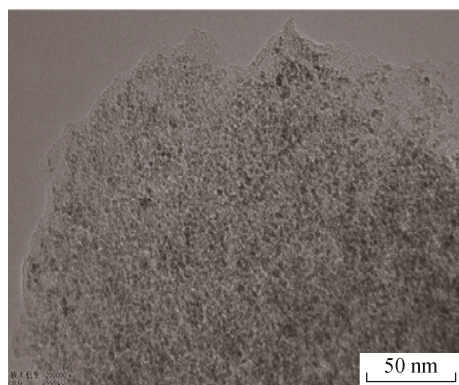
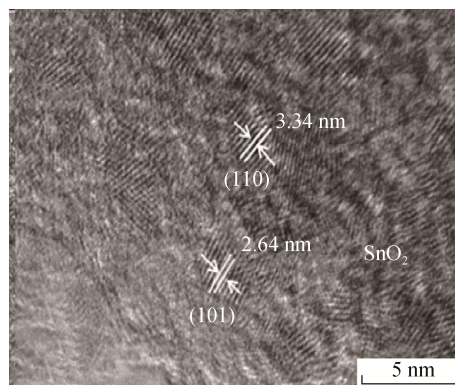
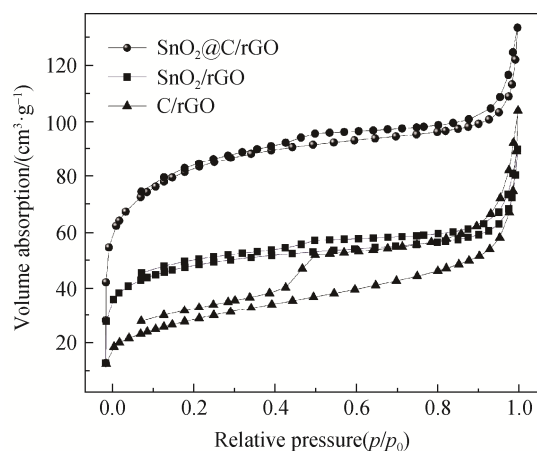
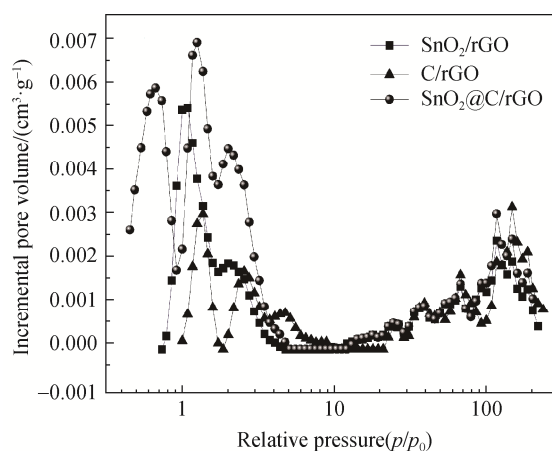
(a) $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ and rGO(b) $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ (c) SnO_2/rGO (d) SnO_2/rGO

图 2 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 、 SnO_2/rGO 和 rGO (2a 中插图) 的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$, SnO_2/rGO and rGO (inset of 2(a))



(a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms



(b) DFT pore size distributions

图 3 各样品的 N_2 吸附-脱附等温线与 DFT 孔径分布
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and DFT pore size distributions of samples

表 1 各样品的 BET 比表面积与孔容
Table 1 BET specific surface area and pore volumes of samples

Sample	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{<2\text{ nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{2-50\text{ nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{50-200\text{ nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$	296	0.08	0.04	0.03
SnO_2/rGO	178	0.03	0.02	0.02
C/rGO	104	0.01	0.02	0.03

2.2 电化学性能表征

利用循环伏安曲线(CV)和恒电流充放电曲线对样品的电化学性能进行评估。在图 4a 中, $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 在首次阴极扫描中可观察到 0.8 V 和 0 V 的 2 个还原峰, 其中 0.8 V 的还原峰对应于 SnO_2 与 Li^+ 发生转化反应生成 Sn 和 Li_2O 并形成 SEI 膜^[15], 0 V 的还原峰则对应于 Sn 的合金化反应形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 及 Li^+ 在碳材料(C/rGO)中的嵌入^[14]。同样的, 在首次的阳极扫描中 0.58 V 的氧化峰对应于 Li^+ 在碳材料(C/rGO)中的脱出与 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的去合金化^[17], 而 1.27 V 则对应于 Sn 和 Li_2O 可逆的生成 SnO_2 ^[18]。在随后的

扫描过程中各曲线基本重合, 这表明 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的电化学可逆性良好。

图 4b 为 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 在 0.1 C (78.3 mA/g) 电流密度下的恒电流充放电曲线。在图 4b 中, $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 首次放电容量为 1 633 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 第 2 次放电容量为 893 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 首次 Coulombic 效率为 54.7%, 较大的不可逆容量主要源于 SEI 膜的形成^[14]。图 4c 为各样品在 0.1 C 电流密度下的循环性能。 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 循环至 180 次时放电容量为 731 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 而 SnO_2/rGO 和 rGO 的循环过程都出现了容量增长现象。图 4d 为 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 和 C/rGO 在 0.1、0.2、

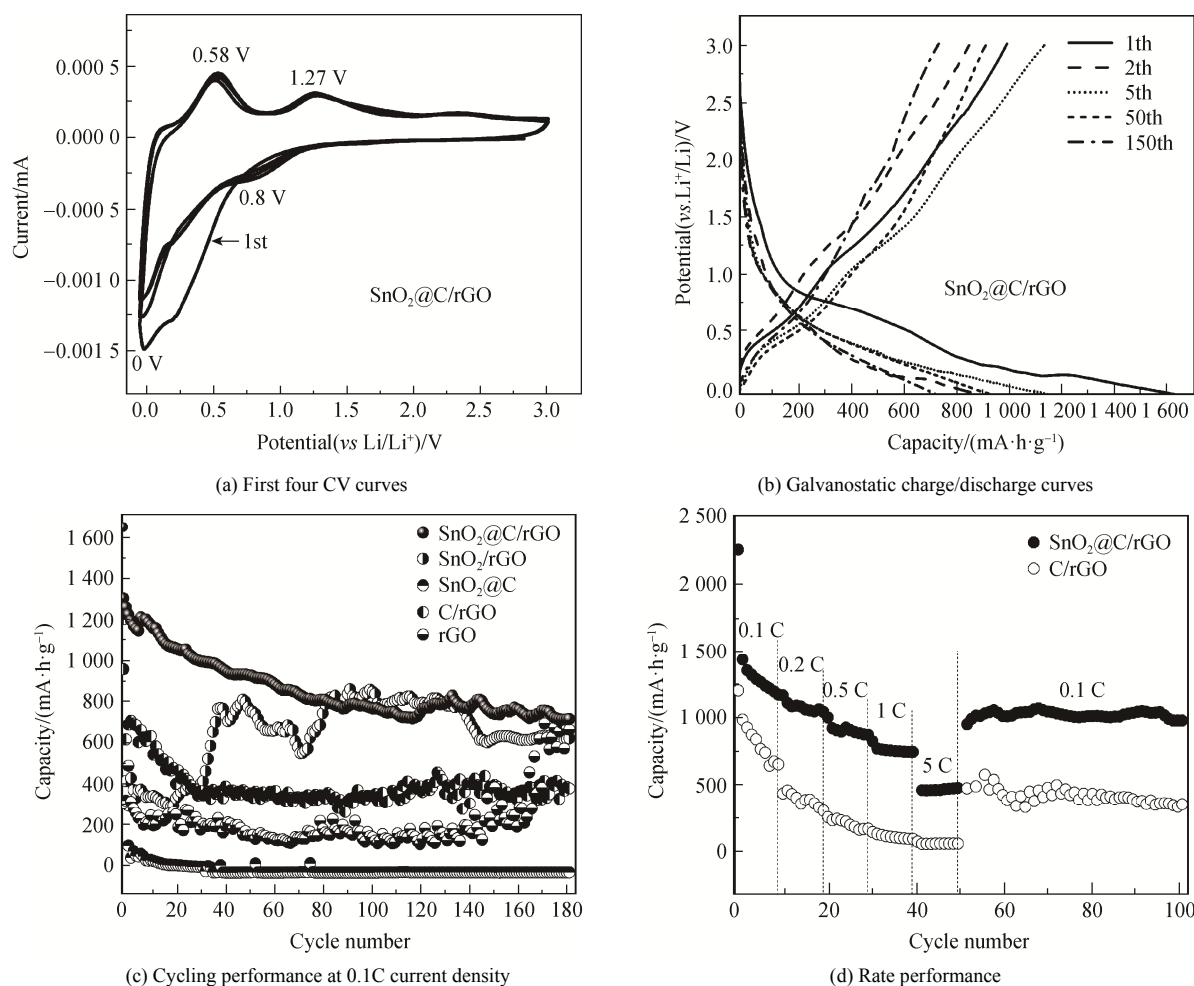


图 4 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的循环伏安曲线和恒电流充放电曲线, 各样品在 0.1 C 电流密度下的循环性能与 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 和 C/rGO 的倍率性能

Fig. 4 First four CV curves and the galvanostatic charge/discharge curves of $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$, cycle performance of samples at a current density of 0.1 C and rate performance of $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ and C/rGO

0.5、1.0、5.0 C 下的倍率性能。 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 在 0.1、0.2、0.5 C 时的可逆容量分别为 1 290、1 165 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 954 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，当电流增大至 1 C 与 5 C 时仍具有 775、410 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的放电容量，且明显高于 C/rGO 样品，说明在大电流充放电过程中 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的容量主要由 SnO_2 组分贡献。上述结果表明 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 样品具有良好的循环稳定性和倍率性能。

为进一步明确 L-抗坏血酸衍生无定形碳存在的作用，对 SnO_2/rGO 与 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的充电微分电容 dQ/dV 曲线进行分析，如图 5a 和图 5b 所示。 SnO_2/rGO 在第 1 次、第 2 次和第 5 次的微分电容曲线基本一致，并且在 0.87 V 的肩峰和 1.60 V 的宽峰分别对应于 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的去合金化和转化反应(Sn 与 Li_2O 生成 SnO_x ，峰形的宽化表明 SnO_2 参与电化学反应的程度很低，这主要是由于 rGO 片层的堆垛阻碍了 Li^+ 的扩散，使大部分在 rGO 表面的 SnO_2 未能参与储锂过程。而当 SnO_2/rGO 循环至 50 次时，在 0~1.0 V 观察到了 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的去合金化峰，以及在 1.0~2.0 V 和 2.0~2.5 V 出现了转化反应的特征峰，说明

随着 rGO 片层在电化学循环过程中的剥离， SnO_2 颗粒逐渐暴露于电解质中发生电化学反应。当循环至 150 次时， $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的去合金化峰进一步加强，而转化反应的特征峰减弱，说明随着更多的 rGO 片层剥离，更多的 SnO_2 颗粒暴露出来参与电化学反应，但这时 SnO_2 主要发生的是锂合金化反应，转化反应对容量的贡献有所降低。在图 5b 中， $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 的 dQ/dV 曲线在首次循环时就出现了明显的 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的去合金化峰和生成 SnO_x 的可逆转化峰，在进一步的循环过程中这 2 个氧化峰的峰位几乎一致，这表明由于定形碳的存在，有效阻止了 rGO 片层堆叠，使 SnO_2 从电化学循环初始就能有效地参与电化学反应。在循环 150 次后仍表现出较强的去合金化和转化反应特征峰，说明由于无定形碳的包裹与胶合作用，可将 SnO_2 颗粒牢固地锚定于 rGO 片层表面，抑制了电化学循环过程中活性颗粒的团聚及脱落，维持了电极材料的结构稳定。由上述分析， SnO_2/rGO 和 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 2 种材料在嵌锂循环过程中的结构变化如图 6 所示。

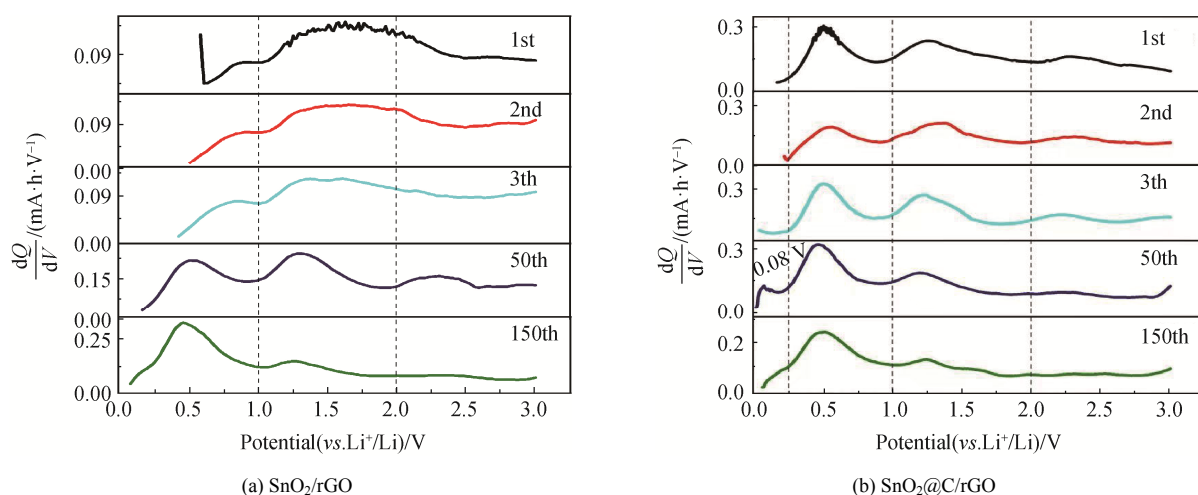


图 5 SnO_2/rGO (a) 和 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ (b) 的充电微分电容曲线
Fig. 5 Differential charge capacity curves of SnO_2/rGO (a) and $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ (b) at typical cycles

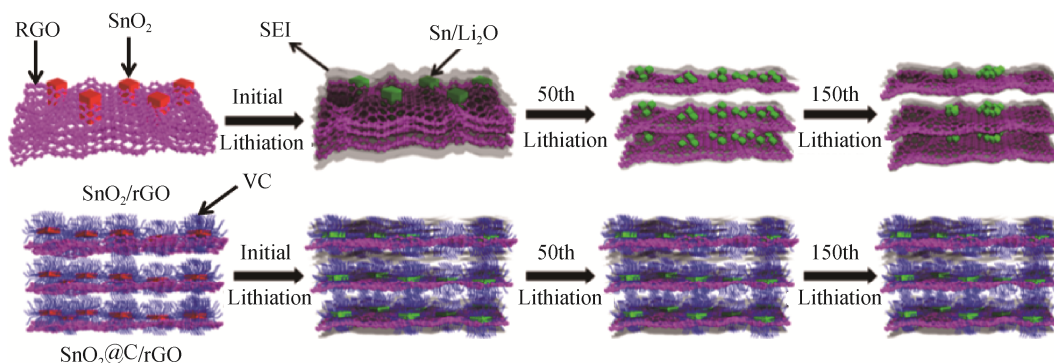
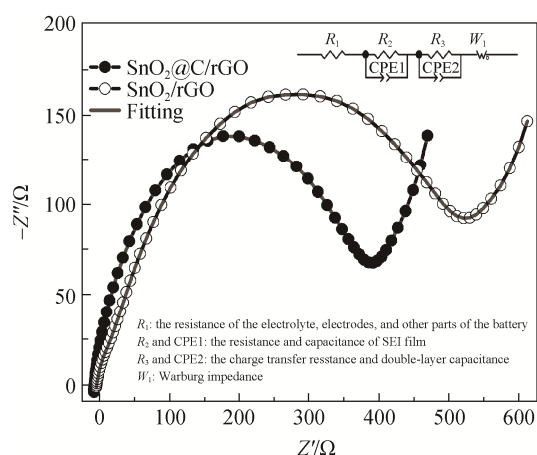


图 6 $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ 嵌锂循环过程中的结构变化示意图
Fig. 6 Structural changes of $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{rGO}$ during lithiation processes

图 7a 为 SnO_2/rGO 和 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 的交流阻抗谱, 由高频区的半圆和低频区的斜线构成, 其与图 7a 的插入所示的等效电路很好地匹配。在电路中, R_1 表示电解液、电极和电池其他部件的电阻; R_2 和 CPE1 分别代表 SEI 膜的电阻和电容; R_3 和 CPE2 分别对应于电荷转移电阻和双电层电容; W_1 表示 Warburg 阻抗。高频区的半圆在 x 轴上的截距对应于电荷转移内阻 R_{ct} , SnO_2/rGO 、 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 的 R_{ct} 分别为 496、312 Ω , $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 更小的电荷转移内阻可能源于无定形碳的引入提高了材料内部的电导率。通过公式(1)来估算 Li^+ 在各样品中的扩散系数(D_{Li^+})^[19]:

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

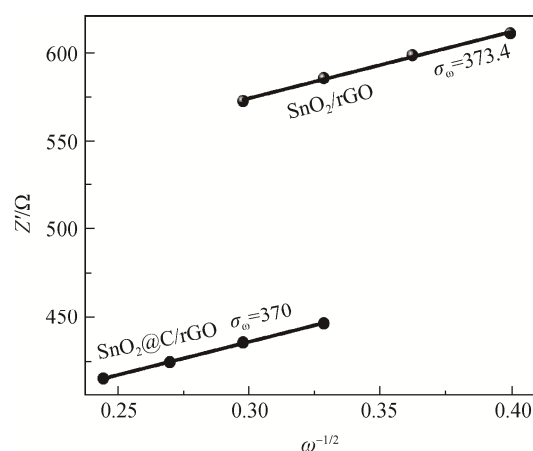


(a) Nyquist plots

其中: R 、 T 、 F 分别为气体常数、绝对温度、Faraday 常数; A 为电极的面积; n 为氧化还原过程转移的电子数; σ 为 Warburg 阻抗系数, 可由公式(2)计算获得^[19], 即为图 7b 中 $Z' - \omega^{-1/2}$ 直线的斜率。

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma W^{-1/2} \quad (2)$$

其中: Z' 为阻抗实部; R_s 为 SEI 膜的电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; W 为角频率。计算可得 SnO_2/rGO 、 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 的 D_{Li^+} 分别为 7.4×10^{-24} 、 $1.6 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$, 说明 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 具有较高的 Li^+ 扩散速率, 这主要是由于无定形碳有效抑制了 rGO 片层的堆叠, 材料内部有更多的微孔和中孔, 为 Li^+ 的迁移提供了更多通道。

(b) $Z' - \omega^{-1/2}$ lines图 7 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 和 SnO_2/rGO 样品的 EIS 曲线(插图为对应的拟合等效电路模型)与 $Z' - \omega^{-1/2}$ 直线Fig. 7 Nyquist plots (inset is corresponding fitted equivalent circuit model), and the corresponding $Z' - \omega^{-1/2}$ lines of $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ and SnO_2/rGO samples

3 结论

以 SnCl_2 、L-抗坏血酸和 GO 作为反应物, 通过水热法合成了 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 纳米复合材料。L-抗坏血酸碳化衍生的无定形碳层, 抑制了 GO 片层的堆积, 提供更多 Li^+ 扩散通道, 且增强了 SnO_2 和 rGO 片层间的界面作用, 这使得 $\text{SnO}_2\text{@C}/\text{rGO}$ 比 SnO_2/rGO 具有更为优异的电化学性能, 在电流密度为 0.1 C 时循环 180 次后的放电容量为 731 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 而在 5 C 的大电流下的可逆容量可达 410 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

参考文献:

- [1] XU Z X, YUE W B, LIN R, et al. Direct growth of SnO_2 nanocrystallites on electrochemically exfoliated graphene for lithium storage[J]. J Energy Storage, 2019, 21: 647–656.
- [2] HYUNGSUB W, SUNGUN W, JAEWON K, et al. Complementary surface modification by disordered carbon and reduced graphene oxide

on SnO_2 hollow spheres as an anode for Li-ion battery[J]. Carbon, 2018, 129: 324–348.

- [3] LIANG B R, WANG J J, ZHANG S Y, et al. Hybrid of co-doped SnO_2 and graphene sheets as anode material with enhanced lithium storage properties[J]. Appl Surf Sci, 2020, 533(15): 147447.
- [4] FAN L S, GUO Z K, ZHANG Y, et al. Carbon coated porous SnO_2 nanosheet arrays on carbon cloth towards enhanced lithium storage performance[J]. Mater Today Energy, 2019, 14: 100344.
- [5] LIU L H, XIE F, LYU J, et al. Tin-based anode materials with well-designed architectures for next-generation lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 321: 11–35.
- [6] ZUO S Y, LI D R, WU Z G, et al. SnO_2 /graphene oxide composite material with high rate performance applied in lithium storage capacity [J]. Electrochim. Acta, 2018, 264: 61–68.
- [7] ZHU Y G, WANG Y, XIE J, et al. Effects of graphene oxide function groups on SnO_2 /graphene nanocomposites for lithium storage application[J]. Electrochim Acta, 2015, 154: 338–344.
- [8] ZHANG M, SUN Z H, ZHANG T F, et al. Excellent cycling stability with high SnO_2 loading on a three-dimensional graphene network for lithium ion batteries[J]. Carbon, 2016, 102: 32–38.

- [9] YUE W B, YANG S, LIU Y L, et al. A facile synthesis of mesoporous graphene-tin composites as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 1575–1580.
- [10] LIU R P, ZHANG N, WANG X Y, et al. SnO₂ nanoparticles anchored on graphene oxide as advanced anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Front Mater Sci*, 2019, 13(2): 186–192.
- [11] TANG S, JIN S L, ZHANG R, et al. Effective reduction of graphene oxide *via* a hybrid microwave heating method by using mildly reduced graphene oxide as a susceptor[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 473: 222–229.
- [12] GU F J, JIN S L, TANG S, et al. Comparative study of deoxygenation behavior for graphene oxide with different oxidation degree and mildly reduced graphene oxide *via* solid-state microwave irradiation[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 241: 122411.
- [13] JIN S L, TANG S, WANG J C, et al. Enhanced deoxygenation efficiency of graphene oxide under solid-state microwave irradiation *via* chemical pre-reduction[J]. *Diam Relat Mater*, 2019, 97: 107445.
- [14] DONG Y F, ZHAO Z B, WANG Z Y, et al. Dually fixed SnO₂ nanoparticles on graphene nanosheets by polyaniline coating for superior lithium storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 2444–2451.
- [15] HAN X Y, LI R, QIU S Q, et al. Sonochemistry-enabled uniform coupling of SnO₂ nanocrystals with graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 5942–5947.
- [16] DANIEL ADJEI A, KYEONGSE S, GI-HYEOK L, et al. Carbon-coated Si nanoparticles anchored between reduced graphene oxides as an extremely reversible anode material for high energy-density Li-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(20): 1600904.
- [17] MD SELIM ARIF S S, JOOYOUNG L, A REUM P, et al. Ultra-fine SnO₂ nanoparticles doubly embedded in amorphous carbon and reduced graphene oxide (rGO) for superior lithium storage[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 224: 201–210.
- [18] WAN Y X, WANG T Y, LU H Y, et al. Design and synthesis of graphene/SnO₂/polyacrylamide nanocomposites as anode material for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(21): 11744–11748.
- [19] CHENG F Y, ZHOU X Y, YANG J, et al. MnO nanoparticles sandwiched within 3D graphene-based hierarchical architecture for efficient lithium storage[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58: 3329–3337.