

高负载稳定循环钠离子电池微米锡电极材料

王 钦^{1,2}, 张艳岗¹, 梁君飞¹, 王 华²

(1. 中北大学能源与动力工程学院, 太原 030051; 2. 北京航空航天大学化学学院, 北京 102206)

摘 要: 钠离子电池微米锡(μSn)负极材料具有比容量高、易制备和成本低等优势, 同时较小的比表面积有助于减少电化副反应。但是, μSn 电极在充放电过程中会因体积膨胀导致容量快速衰减, 这一问题在电极材料负载量较高的情况下尤其显著, 严重限制了 μSn 负极材料的实际应用。为了提高 μSn 负极在高负载量下的循环稳定性, 将硬碳(HC)与 μSn 颗粒混合, HC 如“围栏”般限制了 μSn 颗粒在钠化/脱钠过程中的团聚, 同时其开放结构提供的空间可有效缓解 Sn 的体积膨胀。结果表明: 在 5.5 mg/cm^2 的高负载量下, $\mu\text{Sn}/\text{HC}$ 复合材料经过 200 次循环后容量保持率高达 93.3%, 远超纯 μSn 电极 40% 的容量保持率。此外, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}\|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池在 0.2 C 条件下展现出 $104\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量, 能量密度达到 $186\text{ W}\cdot\text{h/kg}$, 在 0.5 C 条件下循环 100 圈后容量保持率为 88%, 且在 6 C 的高倍率下性能依然稳定。本工作可为高负载量 μSn 电极材料的开发提供新策略, 提升了循环稳定性和倍率性能, 推进了其在钠离子电池中的商业化应用进程。

关键词: 微米锡; 钠离子电池; 高负载量; 循环稳定性

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0785-07

网络出版时间: 2025-02-18



可再生能源的大规模应用推动了大型储能设备对低成本解决方案的需求。钠离子电池具有和锂离子电池类似的储能原理, 但钠资源在地壳中的丰度远远高于锂, 在全球分布广泛且成本更加低廉, 以上特点使得钠离子电池在大型储能设备中的应用具有更加广阔的前景。钠离子电池的性能核心在于电极材料, 作为储钠主体的负极材料更是决定其性能的关键^[1], 然而, 传统商业化硬碳负极较低的理论比容量(约 $300\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)限制了钠离子电池能量密度的提升^[2]。

合金型负极材料, 特别是锡(Sn)因其高达 $847\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的理论比容量(相对于 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$)受到越来越多的关注^[3]。此外, Sn 负极的低工作电位有助于提升钠离子电池的能量密度^[4]。但 Sn 负极在钠化过程中体积膨胀约 420%, 较大的体积膨胀会引发粉化和团聚, 不断重复的体积变化过程最终会导致活性材料从集流体上脱落, 造成容量快速衰减^[5]。为解决这一问题, 研究人员探索了多种策

略, 包括纳米结构设计^[6], 纳米复合物设计以及电解液优化^[7-8]。其中, 将 Sn 纳米颗粒嵌入到碳包覆层中的方案被广泛采用, 如采用静电纺丝法将 Fe_3O_4 和 Sn 纳米颗粒负载到碳纳米管(CNT)上的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Sn@CNFs}$ ^[9]、采用氮掺杂碳包覆纳米 Sn 的 Sn@NC 核壳结构^[10]、碳包覆介孔 $\text{Sn/SnO}_2\text{-Ni@C}$ ^[11], 以上结构设计可在一定程度上解决 Sn 的体积膨胀问题, 但纳米锡高的比表面积会引发更多的副反应, 同时制备工艺复杂会导致成本较高, 严重限制了其实际应用。相比之下, 微米材料因其振实密度高、比表面积小、制备工艺简单及副反应少的优势引起了研究人员的广泛关注^[12]。近年来, 微米锡(μSn)搭配醚基电解液展现出优良的钠离子储存性能, 表现出较高的首次库伦效率, 在 0.2 A/g 下循环 100 圈后的容量保留率达 90%^[13]。在循环过程中 μSn 自发的无序破裂与重新团聚过程, 使其逐渐演化成 3D 多孔 Sn 纳米网络, 这种结构演化增强了 Na^+ 的扩散和后续循环过程的稳定性^[14], 然而,

收稿日期: 2025-01-02。 修订日期: 2025-01-14。

基金项目: 山西省科技成果转化引导专项(202304021301032); 山西省基础研究计划(202403021211075)。

第一作者: 王 钦(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 梁君飞(1983—), 男, 教授;

王 华(1983—), 男, 教授。

Received date: 2025-01-02. Revised date: 2025-01-14.

First author: WANG Qin (1998—), male, Master candidate.

E-mail: S202216028@st.nuc.edu.cn

Correspondent author: LIANG Junfei (1983—), male, Ph.D., Professor;

WANG Hua (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: junfeiliang@buaa.edu.cn; wanghua8651@buaa.edu.cn

报道的 μSn 电极材料只是在负载量较低的情况下表现出良好的电化学性能, 而商业电池需要电极材料的负载量较高。同时, 由于电极中存在质量占比较大的集流体等非活性成分, 在电极材料负载量较低的情况下, 整个电极的比容量非常低^[15], 目前报道的 μSn 电极材料面容量与实用化的商业钠离子电池要求单侧面容量大于 $1.5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的标准相差甚远^[16]。增加活性材料负载量是提高电极面积容量的常用策略, 因此高负载电极材料的研究对于推进 μSn 电极材料商业化进程具有重要意义。

针对以上问题, 本工作采用简单方法将硬碳(HC)颗粒与 μSn 混合, 同时形成围栏式结构。与碳包覆策略不同, HC 围栏呈开放性, 不限制 μSn 在(脱)钠化过程中形貌演化, 同时还可以提供缓冲体积膨胀的空间。这种设计使得优化配比的 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 电极在负载量为 $5.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 、电流密度为 $200 \text{ mA}/\text{g}$ 时, 展现出 $1.8 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的面积容量, 可以满足钠离子电池商业化应用中单侧面容量需要超过 $1.5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的需求。同时, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 电极在 $500 \text{ mA}/\text{g}$ 电流密度下循环 200 圈后, 容量保持率高达 93.3%。此外, 组装的 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池在 0.5 C 条件下能量密度达到 $186 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 6 C 的倍率条件仍能释放 92.11% 的低电流密度时的容量。

1 实验

1.1 材料与试剂

硬碳(纯度为电池级)来自可乐丽公司; 海藻酸钠(SA, 纯度为实验级)来自国药集团化学试剂有限公司; 聚丙烯(pp)隔膜是 Celgard 公司生产的 2500 型号产品; 金属钠(纯度 99.7%)来自阿拉丁试剂有限公司; 导电炭黑(SP, 纯度为电池级)来自深圳市科晶智达科技有限公司; μSn 粉(纯度 99.9%)购买自中冶铸研; 正极材料来自北京希倍动力科技有限公司。

1.2 极片制备与组装

将 $\mu\text{Sn}/\text{HC}$ 、导电剂(SP)、海藻酸钠(SA)按照质量比 8:1:1 加入到去离子水中, 混合均匀形成浆料, 用涂覆器涂覆在涂炭铝箔表面, 80°C 真空干燥 12 h, 裁剪成直径 11 mm 的圆形电极片, 在 10 MPa 压力下保持 30 s。通过调整 μSn 和 HC 中 Sn 的质量比例(0%、20%、30%、40%、50%)得到一系列不同 $\mu\text{Sn}/\mu\text{HC}$ 比例的电极片, 分别命名为 HC、 $\mu\text{Sn}_{20}\text{HC}_{80}$ 、 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 、 $\mu\text{Sn}_{40}\text{HC}_{60}$ 、 $\mu\text{Sn}_{50}\text{HC}_{50}$ 。在充满 Ar 的手套箱(H_2O 和 O_2 的体积分数低于 1×10^{-6})中, 以金属钠为对电极和参比电极, Celgard2500 为隔膜, $1 \text{ mol}/\text{L}$

NaPF_6 溶解在二乙二醇二甲醚(G2)中作为电解液, 组装成 2032 型扣式半电池, 以 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}/\mu\text{Sn}$ 为负极, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)为正极组成 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}||\text{NVP}$ 与 $\mu\text{Sn}||\text{NVP}$ 全电池。

1.3 样品表征与测试

采用日本 JEOL 的 7500 型高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)对电极材料的表面形貌和界面结构进行表征, 电子束电压为 5 kV。采用日本 Rigaku 的 Dmax 7000 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析极片成分的物相组成, $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154 \text{ nm})$ 辐射, 管电压 40 kV。采用美国 Ametek 的 Solartron1470E 型电化学工作站, 对 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 、Sn 半电池的电化学阻抗谱 (100 kHz~0.01 Hz, 振幅 $\pm 10 \text{ mV}$)进行测试, 循环伏安曲线测试(扫描速率 $0.05 \text{ mV}/\text{s}$, 电压范围 0.01~1.00 V), 恒流充-放电、循环稳定性以及倍率性能测试在深圳 Neware 的 CT-4008Tn 型电池测试系统上进行, 比容量和能量密度都是基于电极中活性物质质量计算得到, 不包括粘结剂和导电剂的质量。

2 结果与讨论

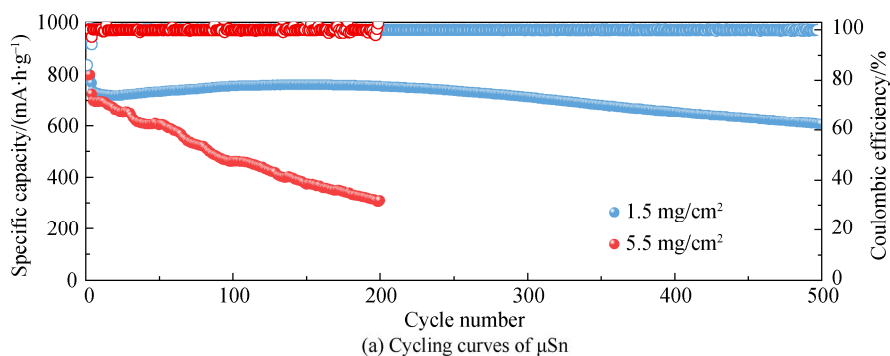
2.1 微米锡容量衰减分析

图 1a 对比了面载量为 $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 和 $5.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 的 μSn 极片在 $500 \text{ mA}/\text{g}$ 电流密度下的循环性能, 低负载($1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$)极片表现出稳定的循环性能, 初期容量上升归因于 μSn 颗粒破碎后, 更多的活性材料与电解液接触。相比之下, 高负载($5.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$)极片循环稳定性较差, 200 圈后容量保留率仅为 40%。为了探寻高负载电极容量快速衰减的原因, 对比分析了未循环和循环 100 圈后高负载 μSn 极片的表面形貌(见图 1b 和图 1c)。结果显示, 连续充放电后, 原本粒径大、边界清晰的 μSn 转变为由小纳米颗粒构成的 3D 多孔网络。这一转变中, 大体积变化导致活性材料与集流体接触失效, 是造成容量迅速衰减的主要原因(图 1d)。

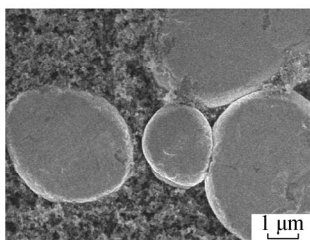
图 2 为 HC 及 Sn/HC 混合电极的 SEM 照片及形貌演化。图 2a 为 HC 的形貌。图 2b 和图 2c 分别为 Sn/HC 混合电极循环 100 圈前后的状态。可见 HC 环绕 Sn 颗粒, 有效阻止其团聚变大, HC 间的空隙及 Sn 演化成的 3D 多孔结构, 为 Sn 的体积膨胀提供了充足的缓冲空间, 增强了电极循环稳定性。图 2d 和图 2e 表明了 μSn 及 μSn 与 HC 复合后 Sn 颗粒结构演化。纯 μSn 电极在负载量较高时因充放电过程中巨大的体积变化会导致电极材料粉化, 产生的应力会导致其与集流体的接触失效, 造成容量的迅速衰减(图 2d)。

而复合材料中, HC 如“围栏”般限制了 μSn 粉化后的进一步团聚, 电极材料内部产生的应力较小, 同时

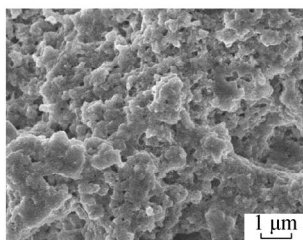
HC 与 Sn 共同形成的 3D 多孔结构始终维持与集流体较好的接触, 可显著提升循环稳定性(图 2e)。



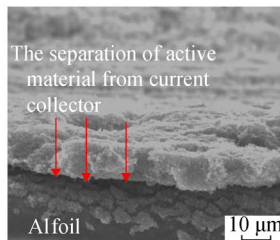
(a) Cycling curves of μSn



(b) SEM image of Sn before cycle



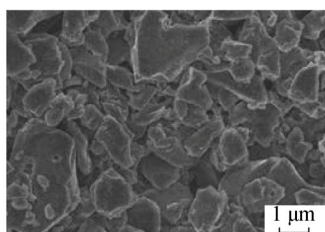
(c) SEM image of Sn after cycle



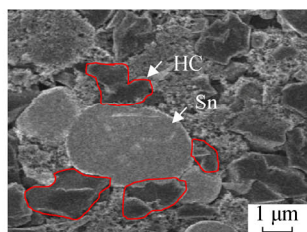
(d) Cross SEM image of Sn

图 1 Sn 高负载极片容量衰减与形貌演化

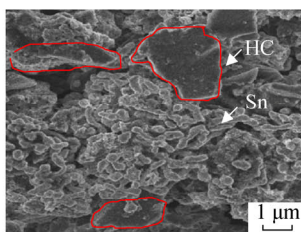
Fig. 1 Capacity fade and morphology evolution of Sn electrode with high mass loading



(a) SEM image of HC



(b) SEM image of Sn/HC before cycle



(c) SEM image of Sn/HC after cycle

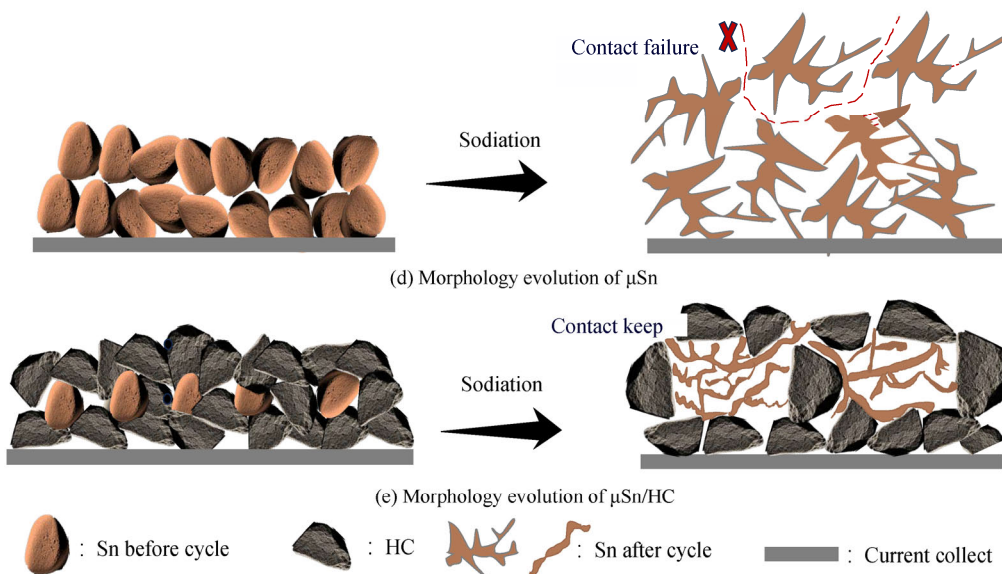


图 2 $\mu\text{Sn}/\text{HC}$ 极片循环 100 圈前后的 SEM 照片与(HC)硬碳对 μSn 形貌演化影响示意图

Fig. 2 SEM images of $\mu\text{Sn}/\text{HC}$ electrode before and after 100 cycles, schematic diagram of the influence of hard carbon (HC) on the morphology evolution of μSn

图 3a 为 μSn 与不同比例 HC 复合制备的 $\mu\text{Sn}_x\text{HC}_{(100-x)}$ ($x=0、20、30、40、50、100$) 电极在 5.5 mg/cm^2 负载下的循环性能。结果显示, $\mu\text{Sn}_{50}\text{HC}_{50}$ 电极(HC 的比例为 50%)的循环稳定性远超 μSn 电极。对比循环 100 圈后掺入不同比例 HC 的 $\mu\text{Sn}_x\text{HC}_{(100-x)}$ 极片的表面形貌, 发现在 HC 比例为 50% 时仍有活性材料脱落(图 3b)。但当 HC 比例增加到 70% 及以上的时候(图 3d 和图 3e), 活性材料粉化与脱落问题得到有效控制、极片表面无明显开裂。特别是在 500 mA/g 的充放电条件下, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 稳定循环 200 圈后, 容量保留率高达 93.3%。

2.2 性能分析与表征

图 4a 为 $\mu\text{Sn}_x\text{HC}_{(100-x)}$ ($x=0、20、30、40、50、100$) 极片在 500 mA/g 条件下的比容量-电压曲线图, HC 的充电平台电位为 0.16 V , 在 $0.16\sim1.00\text{ V}$ 区间内不存在平台, 而 Sn 的首个充电平台约为 0.2 V , 高于 HC 的储能平台, 随着 HC 比例的提升, 其在复合材料中容量贡献占比也随之增加。图 4b 为 HC、 μSn 和 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 的循环伏安曲线(CV), Sn 的氧化峰电位与图 4a 中充电平台电位一致, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 电极材料在 0.20 V 和 0.31 V 的 Sn 氧化峰合并, 归因于 HC 的存在减小了材料极化所致^[17]。图 4c 对比了 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 和 Sn 循环 1 圈后的电化学阻抗谱, 发现 HC 的掺入有效降低了单一 Sn 电极材料的阻抗, 这对提升电极材料的倍率性能大有裨益^[18]。图 4d 为 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 极片在不同充放电电位下的 XRD 结果, 伴随着充放电过程进行, Na_9Sn_4 的特征峰($2\theta=35.7^\circ$)先出现后消失, 表明 Sn 钠化形成的合金相能完全可逆地回到 Sn 状态,

HC 的存在不影响 μSn 的循环可逆性^[19–20]。图 4e 从成本、循环稳定性、结构稳定性多个方面对比了 $\mu\text{Sn}/\mu\text{HC}$ 的优势。

2.3 全电池性能测试

图 5 为全电池的结构示意图及其电化学性能测试结果, 测试电压范围为 $2.2\sim3.8\text{ V}$ 。基于正极活性物质质量计算。图 5b 显示, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}\|\text{NVP}$ 全电池在 0.2 C 条件下可逆容量为 $104\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 能量密度达到 $186\text{ W}\cdot\text{h/kg}$, 高于一些报道的钠离子电池能量密度(数据见表 1), 且倍率性能更优。 6 C 条件下仍具有 $95.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量, 而 $\mu\text{Sn}\|\text{NVP}$ 倍率性能较差。 0.2 C 时比容量为 $104.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 6 C 时衰减至 $89.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。图 5d 对比了 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}\|\text{NVP}$ 和 $\mu\text{Sn}\|\text{NVP}$ 在 0.5 C 时的循环性能, 循环 100 圈后 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}\|\text{NVP}$ 容量保持率为 88%, $\mu\text{Sn}\|\text{NVP}$ 仅为 69.3%。图 5e 为两者在 0.5 C 条件下循环 1、30、50、70、100 圈时的比容量电压曲线, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}\|\text{NVP}$ 的充放电曲线重合度较高, 表现出较高的循环稳定性。

表 1 报道的钠离子电池的能量密度对比
Table 1 Comparison of energy density of some reported full sodium-ion battery

Electrode material	Energy density/($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Reference
MoP/C-NWs NVPF@rGO	157	[21]
FeP@OCF NVP	185	[22]
MoSe ₂ /N,P-rGO NVP-C	113	[23]
Sn expanded graphite	144	[24]
FeP NRs/Ti NVP	185	[25]
This work	186	

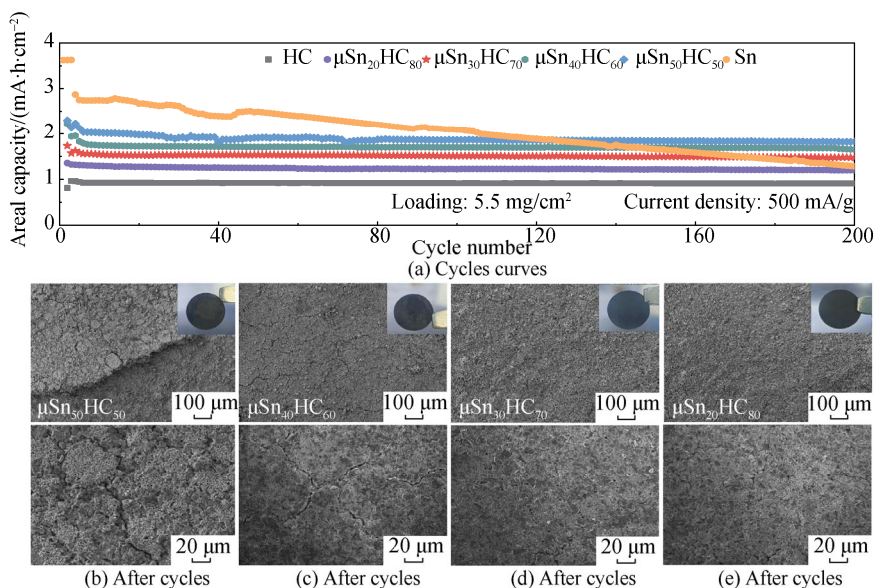
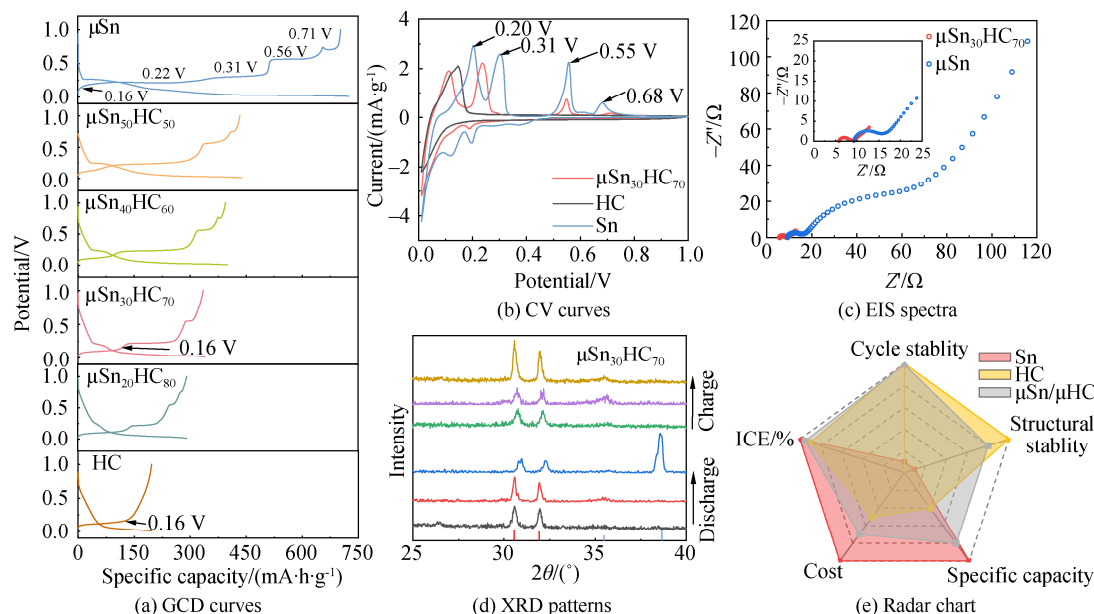


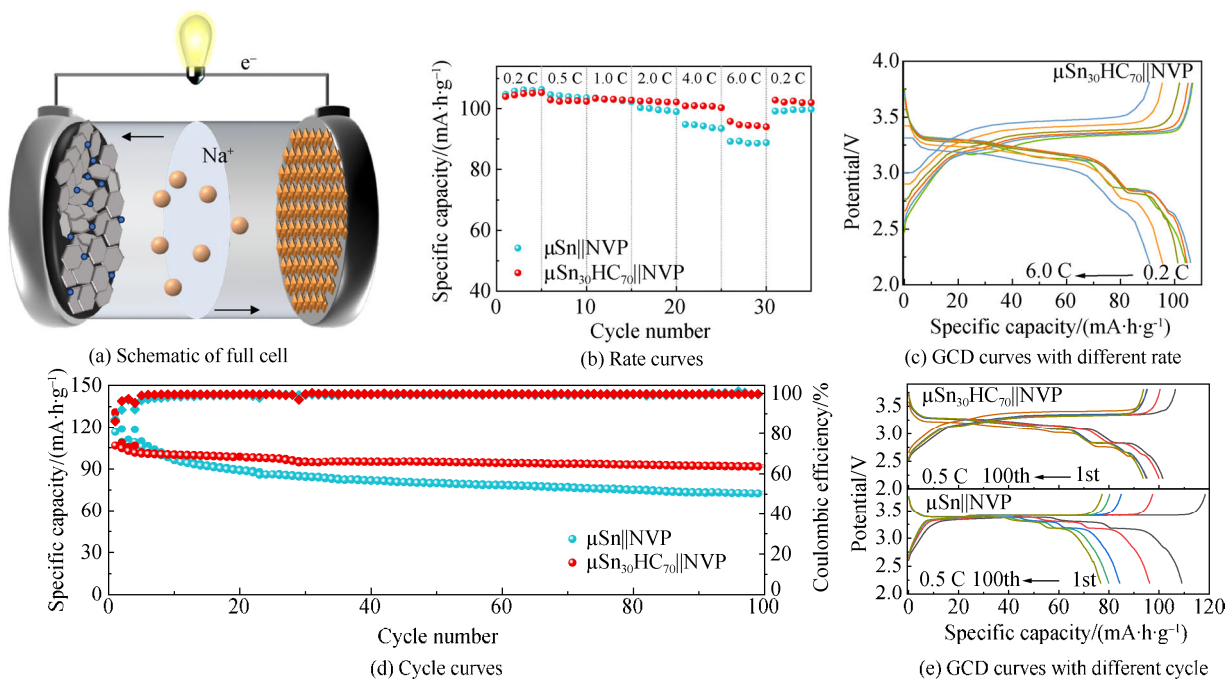
图 3 Sn 与不同比例 HC 制备的复合电极的循环稳定性对比、极片循环 100 圈后的表面形貌 SEM 照片
Fig. 3 Cycling performance of composite electrodes prepared with Sn and hard carbon in different proportions, and SEM results of surface morphology of the electrodes after 100 cycles



ICE is initial coulombic efficiency

图 4 样品的性能分析与统计结果

Fig. 4 Performance analysis and statistical results of samples



GCD is galvanostatic charge/discharge.

图 5 全电池示意图与性能测试

Fig. 5 Schematic diagram and performance test of the full cell

3 结论

将 μSn 与 HC 简单混合, 形成一种开放的 HC 包覆结构, 此结构利用 μSn 颗粒在充放电时的自我演化, 与 HC 一同构建出 3D 纳米网络结构, 促进 Na^+ 扩散, 增强后续循环稳定性。循环后极片的 SEM 结果显示, HC 在 Sn 周围形成“围栏”, 有效防止 μSn 充放电时小颗粒团聚, 显著提升高负载电极的循环

稳定性。采用此策略, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ 电极在 5.5 mg/cm^2 的高负载下, 以 200 mA/g 测试仍然保持 $1.8 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 面容量, 在 500 mA/g 下循环 200 圈, 容量保留率 93.3%, 独特的 HC 包围策略对于 μSn 循环稳定性提升效果显著。组装的 $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}\|\text{NVP}$ 全电池倍率性能优异, 4 C 条件下容量无明显衰减, 高负载量下良好的电化学性能表明了 $\mu\text{Sn}/\text{HC}$ 电极在长循环、高能量密度钠离子电池中具有巨大应用潜力。

参考文献:

- [1] GUO K X, ZHANG Y H, WANG Q, et al. Boosting the sodium-ion transport and surface pseudocapacitance of a SnO₂ nanoflower at a high mass loading level for high areal capacity and fast sodium-ion storage[J]. ACS Appl Nano Mater, 2024, 7(11): 12304–12311.
- [2] CHU Y, ZHANG J, ZHANG Y B, et al. Reconfiguring hard carbons with emerging sodium-ion batteries: A perspective[J]. Adv Mater, 2023, 35(31): e2212186.
- [3] ZHANG B, ROUSSE G, FOIX D, et al. Microsized Sn as advanced anodes in glyme-based electrolyte for Na-ion batteries[J]. Adv Mater, 2016, 28(44): 9824–9830.
- [4] WU X, LAN X X, HU R Z, et al. Tin-based anode materials for stable sodium storage: Progress and perspective[J]. Adv Mater, 2022, 34(7): e2106895.
- [5] WANG J W, LIU X H, MAO S X, et al. Microstructural evolution of tin nanoparticles during *in situ* sodium insertion and extraction[J]. Nano Lett, 2012, 12(11): 5897–5902.
- [6] NAM D H, KIM T H, HONG K S, et al. Template-free electrochemical synthesis of Sn nanofibers as high-performance anode materials for Na-ion batteries[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11824–11835.
- [7] HUANG J Q, GUO X Y, DU X Q, et al. Nanostructures of solid electrolyte interphases and their consequences for microsized Sn anodes in sodium ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(5): 1550–1557.
- [8] ZHENG C, JI D L, YAO Q, et al. Electrostatic shielding boosts electrochemical performance of alloy-type anode materials of sodium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(14): e202214258.
- [9] WANG H, MA Y J, ZHANG W M. Electrospun Fe₃O₄-Sn@Carbon nanofibers composite as efficient anode material for Li-ion batteries[J]. Nanomaterials, 2021, 11(9): 2203.
- [10] WANG Z M, YU L, CHANG L M, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped Sn@NC composites as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Int J Hydrog Energy, 2018, 43(49): 22401–22408.
- [11] YE W B, FENG Z Y, XIONG D P, et al. Mesoporous C-covered Sn/SnO₂-Ni nanoalloy particles as anode materials for high-performance lithium/sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2023, 471: 143401.
- [12] HAMZA M, ZHANG S Y, XU W Q, et al. Scalable engineering of hierarchical layered micro-sized silicon/graphene hybrids *via* direct foaming for lithium storage[J]. Nanoscale, 2023, 15(35): 14338–14345.
- [13] DU X Q, GAO Y, HOU Z, et al. Stabilizing microsized Sn anodes for Na-ion batteries with extended ether electrolyte chemistry[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(2): 2252–2259.
- [14] KIM C, KIM I, KIM H, et al. A self-healing Sn anode with an ultra-long cycle life for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(45): 22809–22818.
- [15] YU D W, GUO K X, HOU F X, et al. Ti–O–C bonding at 2D heterointerfaces of 3D composites for fast sodium ion storage at high mass loading level[J]. Small, 2024, 20(29): e2312167.
- [16] FANG Z Y, FAN S C, YAN Z R, et al. Root-growth-inspired self-morphology-evolution of microsized bismuth surrounded by microsized hard carbon for stabilized sodium-ion storage[J]. Adv Mater, 2024: e2412636.
- [17] DAALI A, ZHOU X W, ZHAO C, et al. *In situ* microscopy and spectroscopy characterization of microsized Sn anode for sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2023, 115: 108753.
- [18] HUANG Y S, WANG C N, LV H F, et al. Bifunctional interphase promotes Li⁺ de-solvation and transportation enabling fast-charging graphite anode at low temperature[J]. Adv Mater, 2024, 36(13): e2308675.
- [19] CHEN J, FAN X L, LI Q, et al. Electrolyte design for LiF-rich solid–electrolyte interfaces to enable high-performance microsized alloy anodes for batteries[J]. Nat Energy, 2020, 5: 386–397.
- [20] TAN L, HU R Z, ZHANG H Y, et al. Subzero temperature promotes stable lithium storage in SnO₂[J]. Energy Storage Mater, 2021, 36: 242–250.
- [21] JIANG Y L, SHEN Y H, DONG J, et al. Surface pseudocapacitive mechanism of molybdenum phosphide for high-energy and high-power sodium-ion capacitors[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(27): 1900967.
- [22] SHI S S, SUN C L, YIN X P, et al. FeP quantum dots confined in carbon-nanotube-grafted P-doped carbon octahedra for high-rate sodium storage and full-cell applications[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(10): 1909283.
- [23] NIU F E, YANG J, WANG N N, et al. MoSe₂-covered N, P-doped carbon nanosheets as a long-life and high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(23): 1700522.
- [24] SHENG M H, ZHANG F, JI B F, et al. A novel tin-graphite dual-ion battery based on sodium-ion electrolyte with high energy density[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(7): 1601963.
- [25] WANG L C, ZHAO X J, DAI S R, et al. High-rate and stable iron phosphide nanorods anode for sodium-ion battery[J]. Electrochim Acta, 2019, 314: 142–150.

High Mass Loading and Stable Cycling Micrometer Tin Electrode Material for Sodium-Ion Batteries

WANG Qin^{1,2}, ZHANG Yangang¹, LIANG Junfei¹, WANG Hua²

(1.School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Chemistry, BeiHang University, Beijing 102206, China)

Extended Abstract

Introduction High-capacity anode materials are essential for high-energy sodium-ion batteries. Sn anodes with their high theoretical capacity can face significant volume expansion (*i.e.*, up to 420%) during sodiation, thus affecting material stability. Previous strategies for long-cycling micron-sized Sn are low loadings and inadequate for commercial needs. Enhancing cyclic

stability under a high mass loading is thus crucial for high-performance sodium-ion batteries. In this paper, we simply mixed Sn with HC to form an HC "fence" that could prevent Sn particle reagglomeration and allow self-evolution. Adding 50% (in mass) HC boosted Sn/HC cyclic stability without shedding or cracking after 100 cycles at 70% (in mass) HC. The optimized $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ delivered $1.8\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ at $200\text{ mA}/\text{g}$ and retained 93.3% capacity after 200 cycles at $500\text{ mA}/\text{g}$. The $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) full cell had $186\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ energy density at 0.5 C and retained 92.11% capacity at 6 C .

Methods A slurry was prepared *via* mixing Sn/HC, conductive agent (SP), and sodium alginate (SA) in deionized water in a mass ratio of 8:1:1. The mixture was coated onto carbon-coated aluminum foil, dried under vacuum at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h, and then cut into electrode disks with the diameter of 11 mm. The electrode disks with different $\mu\text{Sn}_x\mu\text{HC}_{(100-x)}$ ratios were obtained, *i.e.*, HC, $\mu\text{Sn}_{20}\text{HC}_{80}$, $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$, $\mu\text{Sn}_{40}\text{HC}_{60}$, and $\mu\text{Sn}_{50}\text{HC}_{50}$, *via* adjusting Sn content in the mixed anode ($x=0\%$, 20%, 30%, 40%, and 50%). In an argon-filled glovebox (the volume fraction of H_2O , $\text{O}_2 \leq 1 \times 10^{-6}$), 2325-type coin-cell half-cells were assembled with sodium as a counter/reference electrode, Celgard2500 as a separator, and 1 mol/L NaPF_6 in Bis(2-methoxy ethyl)ether as an electrolyte. The full cells of $(\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70})||\text{NVP}$ and $\mu\text{Sn}||\text{NVP}$ were also constructed with $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}/\mu\text{Sn}$ as an anode and NVP as a cathode. The calculations of capacity and energy density excluded the masses of binder and conductive agent.

Results and discussion At a loading of $5.5\text{ mg}/\text{cm}^2$, μSn experiences a rapid capacity decay, losing up to 60% after 200 cycles. However, blending 50% (in mass) HC enhances Sn/HC cyclic stability under the same conditions. The SEM images of the sample after 100 cycles show the best-preserved electrode surface morphology with 70% (in mass) of HC, absent of active material shedding or surface cracking. This indicates that 70% (in mass) of HC achieves a structural stability for Sn anode, exhibiting a promising potential for developing long-term cyclic stability. At a current density of $500\text{ mA}/\text{g}$, this electrode retains 93.3% of its initial capacity after 200 cycles.

The results show that the capacity contribution of HC within the electrode material increases as the HC content increases, *via* comparing the voltage-capacity profiles of Sn/HC anodes with different HC proportions. The charging platforms of Sn at 0.2 V and 0.31 V merge into a platform, potentially due to the reduced transport resistance facilitated by HC. This can be further clarified *via* comparing the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data of $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ and pure Sn, where the intrinsic impedance and diffusion impedance of Sn/HC both are lower than those of pure Sn.

The *ex-situ* X-ray Diffraction (XRD) patterns indicate the phase transitions of Sn/HC at different potentials. A peak at 2θ of 35.7° appears and disappears during the charge-discharge process, indicating the high reversibility of Sn material during cycling.

The $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}||\text{NVP}$ full cell validates Sn/HC practicality in sodium-ion batteries, achieving $186\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ energy density at 0.5 C and retains 92.11% at 6 C .

Conclusions Mixing HC with Sn effectively could enhance the cyclic stability of micron-sized Sn. This was attributed to the HC fence structure around Sn particles. The optimized $\mu\text{Sn}_{30}\text{HC}_{70}$ anode had an areal capacity of $1.8\text{ m}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ at a current density of $200\text{ mA}/\text{g}$ and retained 93.3% after 200 cycles at a current density of $500\text{ mA}/\text{g}$. The full cell assembled with NVP maintained a capacity retention of 92.11% after 100 cycles at 0.5 C , further validating the effectiveness of the HC "fence" structure design in improving the stability of Sn anodes under high-mass loading conditions.

Keywords micrometer-sized tin; sodium-ion battery; high-loading; cycle stability