

# 共掺杂与多巴胺包覆工艺协同增强 SnS 负极电 化学性能研究

杨榕彰, 李中林, 卢锋奇

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 为了提高锂电池负极材料硫化亚锡(SnS)的电化学性能,研究了采用一步水热法对 SnS 进行铈阳离子与硒阴离子双重掺杂,再利用盐酸多巴胺(DA)包覆制备 SNSS/DA 前驱体,然后通过热处理制备 SNSS/C 复合材料。探讨了纳米碳层和共掺杂机制协同作用对 SNSS/C 复合材料的导电性及电池循环稳定性的影响。结果表明:SNSS/C 复合材料具有良好的包覆形态和碳包覆结构,碳纳米层厚度为 10~30 nm;通过掺杂 Nb 与 Se 两种元素,可增大晶体体积,使锂离子在嵌入/脱嵌过程中获得更宽阔的通道,进一步增强材料的导电性与锂离子的扩散效率;SNSS/C 材料电化学性能优异,首圈充放电循环的放电比容量为 814.6 mAh/g,库伦效率为 96.3%。

**关键词:** 锂离子电池;硫化亚锡;DA 包覆;共掺杂;铈;硒;复合材料;制备

**中图分类号:** TF803.2;TF123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)06-0679-10

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.013

在锂离子电池(LIBs)领域,负极材料的性能对于整体电池性能有重要影响。近年来,随着二次充电能源存储系统需求不断增长,寻求高容量、长循环寿命、低成本且环境友好的替代负极材料成为了研究热点<sup>[1-3]</sup>。硫化亚锡(SnS)作为一种新型负极材料,因具有较高的理论比容量(约 645 mAh/g)和较低的工作电位而备受关注,此外,SnS 资源丰富且环境友好,也被视为一种有开发潜力的负极材料<sup>[2-4]</sup>。SnS 具有的独特层状结构能为锂离子提供更多的嵌入/脱嵌路径,有助于提高充放电效率和增强循环稳定性能;但 SnS 在循环过程中会发生体积膨胀和收缩,导致其结构破裂和电导率降低,这些问题限制了其实际应用范围<sup>[5-8]</sup>。为了克服上述问题,进一步提高 SnS 的电化学性能,研究人员提出了多种策略,包括掺杂、复合材料的制备,以及表面和界面工程<sup>[9-10]</sup>。掺杂通常能有效提高 SnS 的载流子浓度,进而提升其电导率;但并非所有元素都可用于掺杂,选择

适合的掺杂元素才能平衡其电导率。复合材料的制备可抑制 SnS 在充放电过程中的体积变化,提高电池的循环稳定性;但制备过程通常涉及多个步骤,对工艺要求较高<sup>[11-13]</sup>。表面和界面工程能改善 SnS 与电解质之间的界面稳定性,提高电池的循环寿命和安全性;但表面和界面工程需要精确控制修饰层的厚度、组成和形貌等参数,对技术要求较高<sup>[14-15]</sup>。

为提升 SnS 在 LIBs 充放电循环中的稳定性及容量保持率,试验先采用一步水热法对 SnS 材料进行铈阳离子与硒阴离子的双重掺杂,通过优化 SnS 的电子结构,增强其电化学活性;再利用盐酸多巴胺(DA)包覆,赋予 SnS 稳定的导电性和机械支撑,制备 SNSS/DA 前驱体;之后通过热处理该前驱体制备了 SNSS/C 复合材料。探讨了碳纳米层和共掺杂机制协同作用对复合材料导电性及电池循环稳定性的影响,以期高性能锂离子电池负极材料的开发提供一种新思路。

**收稿日期:** 2024-06-09

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(22269006);广西自然科学基金资助项目(2020GXNSAA159005)。

**第一作者简介:** 杨榕彰(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为新能源材料。

**通信作者简介:** 卢锋奇(1984—),男,博士,副研究员,主要研究方向为锂离子电池电极及导体的合成、结构和性能分析。

E-mail: lufengqi@glut.edu.cn.

## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂与设备

试剂:硫脲( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ),购自西陇化工股份有限公司;五氯化铌( $\text{NbCl}_5$ ),购自上海迈瑞尔生化科技股份公司;水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),购自国药集团化学试剂有限公司;硒粉( $\text{Se}$ )、盐酸多巴胺( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ )、三(羟甲基)氨基甲烷( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ),购自上海麦克林生化科技有限公司。以上试剂均为分析纯,可直接使用。

试验设备:电子分析天平(BSA224S,赛多利斯科学仪器有限公司),鼓风电热恒温干燥箱(DGG-9076A,安徽贝意克设备技术有限公司),X-射线衍射仪(X'Pert PRO型,荷兰帕纳科公司),场发射扫描电镜(ZEISS Sigma,德国蔡司公司),透射电子显微镜(JEM-2100F,日本电子株式会社),X-射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi,美国赛默飞世尔科技公司),热重同步分析仪(STA 8000,珀金埃尔默仪器有限公司),真空手套箱(Super,上海米开罗那机电有限公司),电池综合测试仪(BTS-3000,深圳新威新能源技术有限公司),电化学工作站(CHI760E,上海辰华仪器有限公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 共掺杂与碳包覆 SnS 负极材料的制备

图 1 为 SNSS/C 材料的制备流程。首先,通过溶剂热法合成  $\text{Sn}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$  材料,将掺杂 Nb 与 Se 之后的材料记作 SNSS。合成步骤如下:按照 Se/S 物质的量比 3 : 1 将 Se 加入盛有水合肼的烧杯中,搅拌至完全溶解,记作溶液 A;将物质的量比为 3 : 1 : 3 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  加入盛有无水乙醇的烧杯中搅拌溶解,记作溶液 B;将完全溶解的溶液 A、B 同时加入装有聚四氟乙烯内衬的高温高压反应釜中,在干燥箱中升温至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 12 h;取出产物离心清洗,去除杂质,干燥,得 SNSS 材料。

取 1 mmol SNSS 样品置于蒸馏水中,在超声清洗机中分散,直至团聚颗粒完全分散;在 SNSS 溶液中添加 Tris-HCl(三羟甲基氨基甲烷盐酸盐)及 DA,混合搅拌、真空过滤、洗涤并干燥,得 SNSS/DA 前驱体。取出干燥后的 SNSS/DA 前驱体置于管式炉中,通入氩气,控制升温速率为

$5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,将温度升至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,得 SNSS/C 材料。

采用一步溶剂热法制备 SnS 负极材料。首先按物质的量比 1 : 3 取  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  放入烧杯中搅拌溶解,待完全溶解后倒入反应釜;再将反应釜置于干燥箱中,于  $160\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 12 h;取出反应后样品离心、清洗、干燥,将样品放入管式炉,通入氩气,以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,得 SnS 材料。

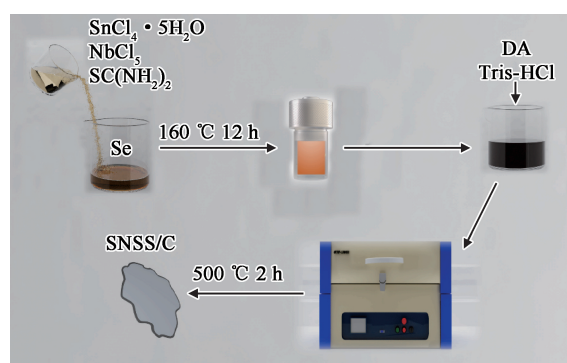


图 1 SNSS/C 材料的制备流程

#### 1.2.2 材料的表征

样品的物相组成用 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征;使用场发射扫描电镜(SEM)观察分析样品形貌和元素组成;使用透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构;使用 X-射线光电子能谱仪(XPS)进行表面化学分析;使用热重分析仪(TG)分析样品的碳含量。

#### 1.2.3 扣式半电池的组装

将活性物质、导电剂(炭黑)、粘结剂(CMC)按一定比例混合,用少量溶剂( $\text{H}_2\text{O}$ )调制成浓稠均匀的浆料。使用纯锂片作为对电极。将浆料按照一定厚度涂覆在集流体(铜箔)上,在真空烘箱中完全干燥以移除溶剂。干燥后的电极材料切割成一定大小和形状,以适应电池壳的尺寸。在充满氩气气氛的手套箱中组装电池, $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  含量均低于  $0.1 \times 10^{-6}$ ,以避免电极材料被空气中的湿气或氧气污染。将电极壳、电极片、隔膜、电解液、锂片、垫片和弹片按照顺序组装。最后,密封电池壳,保证电池在密闭的环境中工作。从制备电极片到组装半电池的整个过程需要精确的操作与记录,防止操作失误影响电池性能。

### 1.2.4 电化学测试

电化学性能的常规测试主要包括循环伏安(CV)曲线、恒电流充放电(GCD)测试、电化学交流阻抗谱(EIS)、电流间歇滴定技术(GITT)。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 结构表征

SnS 和 SNSS/C 材料的 XRD 材料表征结果如图 2(a)所示。将图 2(a)中衍射峰的出峰位置与 SnS 的标准卡片(PDF # 01-075-1803)进行对比分析,可以看出:SnS 的 XRD 谱线位于  $25.9^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $42.4^\circ$ 、 $45.4^\circ$  和  $53.1^\circ$  的主峰对应于 SnS 相的(120)、(021)、(121)、(210)、(002)

和(122)晶面,其余峰形均与 SnS 匹配良好,未出现杂峰,表明合成的 SNSS/C 较为纯净<sup>[16]</sup>;SNSS/C 中未出现新的峰值,说明包覆与掺杂 Nb 与 Se 的复合工艺并未对 SnS 的物相及结构产生影响。由于有机材料在中高温条件下难以实现结构的有序化,而其非晶态的衍射峰易被结晶态衍射峰所掩盖,因此,该碳层结构极可能为非晶碳结构<sup>[17]</sup>。进一步对 SNSS/C 的 XRD 表征结果进行 Rietveld 精修,结果如图 2(b)所示。可以看出:精修后的晶格常数为  $a=4.3$ 、 $b=11.3$ 、 $c=4.1$ 。对比 SnS 的标准卡片发现, $a$  未改变, $b$  略增大, $c$  变大,说明掺杂导致 SnS 的晶格变大。通过精修 SNSS/C 数据得到的残余因子  $R_{wp} \approx 8.4\%$ 、 $R_p \approx 6.2\%$ ,表明所有峰均得到了很好的精修。

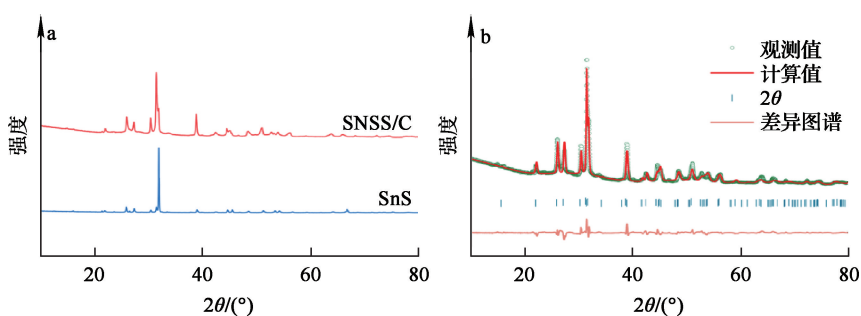
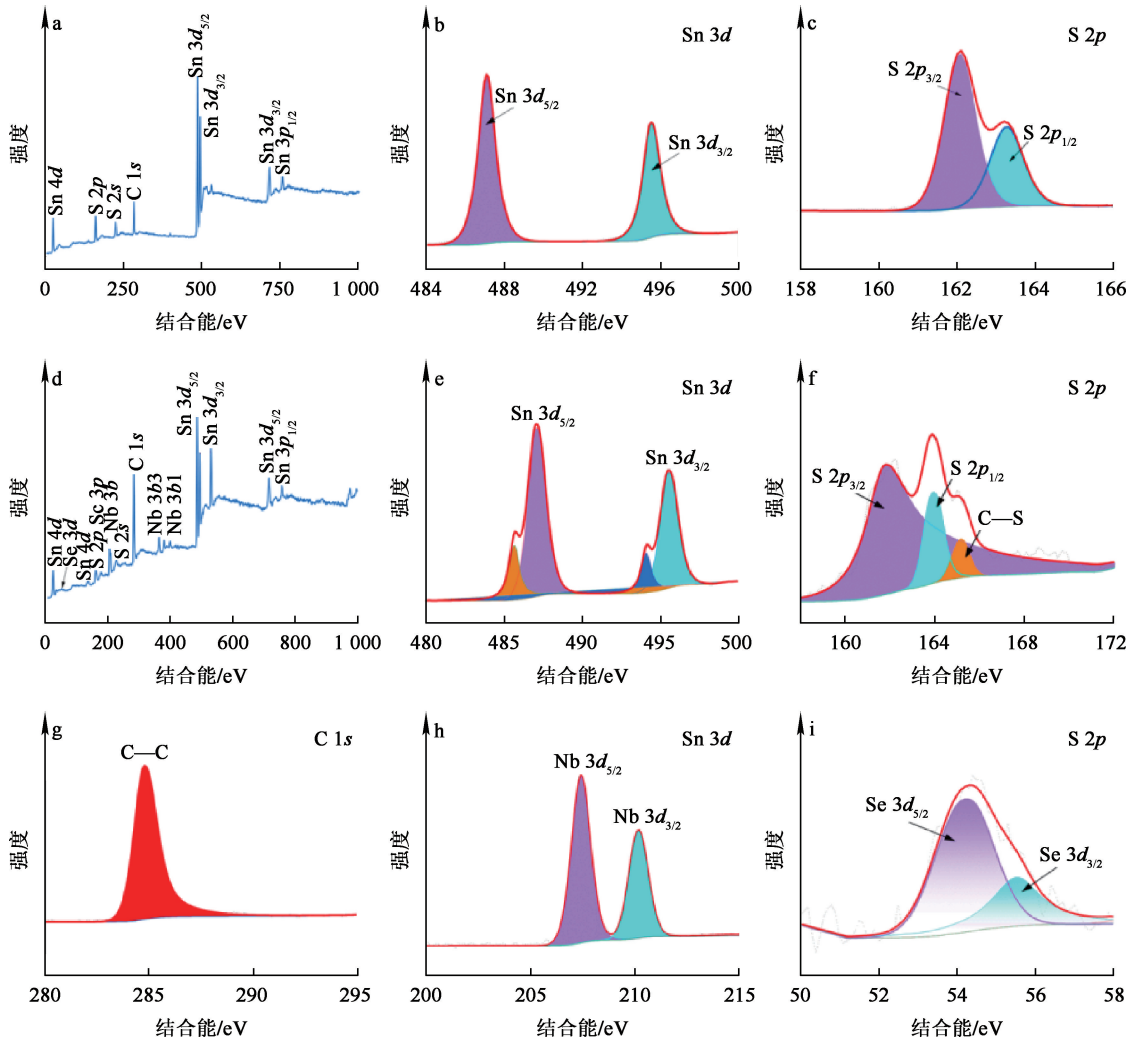


图 2 SnS 和 SNSS/C 材料的 XRD 图谱(a)及 SNSS/C 的 Rietveld 精修结果(b)

#### 2.1.2 元素及价态表征

为了分析 SnS 与 SNSS/C 材料中元素所处的化学环境及价态,对其进行了 XPS 表征,结果如图 3 所示。图 3(a)、(d)分别为 SnS、SNSS/C 材料的 XPS 全谱,在 SnS 材料的全谱中可观察到 Sn 与 S 元素,在 SNSS/C 材料的全谱中可观察到 Sn、Nb、S、Se 元素,表明 Nb 与 Se 元素已掺入 SnS 晶格中。由图 3(b)可知,487.3、495.6 eV 处出现的峰属于  $\text{Sn}^{2+}$  的 2 个轨道  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  和  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  的振动峰,均对应 Sn—S 键。由图 3(c)可知,在 162.1、163.2 eV 处出现的峰属于  $\text{S}^{2-}$  的  $\text{S } 2p_{3/2}$ 、 $\text{S } 2p_{1/2}$  的振动峰<sup>[18-19]</sup>。图 3(e)是 SNSS/C 中 Sn 的精细谱,出现在 487.6 与 496.5 eV 处的结合能对应于 Sn—Se 键, $\text{Sn}^{2+}$  存在主要归因于  $\text{Sn}^{4+}$  被多巴胺还原为  $\text{Sn}^{2+}$ <sup>[17]</sup>。通过分峰拟合,在 485.8

和 498.5 eV 处的较低结合能的小峰归属于 Sn—S 键。图 3(f)中 S 的精细谱显示出 3 个峰值,161.8 和 163.9 eV 处的结合能对应于  $\text{S } 2p_{3/2}$  与  $\text{S } 2p_{1/2}$  轨道。在 165.2 eV 处出现的峰对应于 C—S 键,C—S 键的形成证明在碳化过程中有少部分 S 以有机掺杂的形态出现,这有利于提高电导率<sup>[20]</sup>。图 3(g)在 284.8 eV 处的结合能对应于 C—C 键,表明通过 DA 转换的碳层成功包覆在 SNSS 上。图 3(h)在 207.5 和 210.2 eV 处的结合能对应于  $\text{Nb}^{4+}$  的  $\text{Nb } 3d_{5/2}$  与  $\text{Nb } 3d_{3/2}$  轨道<sup>[21]</sup>。通过观察图 3(i)在 54.3 和 55.5 eV 处的结合能归属于  $\text{Se } 3d_{5/2}$  与  $\text{Nb } 3d_{3/2}$  轨道<sup>[16]</sup>。SnS 与 SNSS/C 两种材料的 XPS 表征结果说明 Nb/Se 成功掺入,通过 DA 进行碳包覆取得了良好的包覆效果。



SnS: a—全谱; b—Sn 3d; c—S 2p。  
SNSS/C: d—全谱; e—Sn 3d; f—S 2p; g—C 1s; h—Nb 3d; i—Se 3d。

图 3 SnS 与 SNSS/C 材料的 XPS 图谱

### 2.1.3 微观形貌表征

通过 SEM 观察热处理后 SnS 和 SNSS/C 微观形貌,同时确认 DA 的包覆工艺是否对物相产生影响。DA 包覆过程是一个较为致密和缓慢的过程,在缓冲剂的作用下,DA 以 SNSS 为吸附点在其表面进行聚合反应,随包覆不断进行,其包覆层也在不断累积,直至对 SNSS 材料完成较完整的包覆。SnS 与 SNSS/C 材料的 SEM 照片及 SNSS/C 的 SEM-EDS 分析结果如图 4 所示。由图 4(a)、(b)看出:SnS 样品呈片状结构,经过碳化与掺杂处理后的 SNSS/C 材料也保持了片状结构,且没有发生包覆层脱落迹象,表明 SNSS 在 DA 包覆并碳化处理时未产生物相转变及结构重建。

SNSS 材料在超声分散与搅拌分散后能实现良好的分散,但由图 4(b)看出,SNSS/C 材料除了片状结构外还存在其他细小颗粒,这是由于 SNSS/C 表面附着了一些 DA 碳化后的碳颗粒点或被超声分散振碎的 SNSS/C 材料。由图 4(c)~(g)看出:C、Sn、Nb、S 和 Se 元素均匀分布,证明材料的碳包覆结构良好,并成功掺入了 Nb、Se 元素。由图 4(h)看出:Sn 与 Nb 原子比接近 3 : 1,S 与 Se 原子比也接近 3 : 1,证明  $\text{Sn}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}/\text{C}$  材料成功制备。

为了进一步探究 SNSS/C 的包覆结构,对 SNSS/C 进行 TEM、HR-TEM、TEM-EDX 测试,结果如图 5 所示。由图 5(a)看出:SNSS/C 微米

片被纳米级碳层包裹,且包覆形态良好<sup>[22]</sup>;在碳层表面存在 DA 碳颗粒吸附。碳颗粒附着在 SNSS/C 材料上可提高该材料与电解液之间的接触面积,利于电解液的浸润,提高电池的可逆性与循环性能<sup>[3,23]</sup>。由图 5(b)看出:碳包覆层厚度在 10~30 nm 之间,碳层中未发现明显的晶格条纹,说明通过 DA 转换的碳是非晶结构,这与 XRD 分析结果一致。非晶态碳层的包覆可以提高材料的电化学稳定性,改善材料的电导性和促进电荷传递<sup>[24]</sup>。由图 5(c)看出:在碳层内存在对应于 SnS 晶格结构的(101)、(021)晶面,晶格条纹间距与标准 SnS 晶格结构高度吻合,说明其内部组成与结构在碳包覆后未发生变化;通过对图 5(a)中的部分区域进行 EDX 测试发现,Sn、Nb、S 和 Se 元素均匀分布在 SNSS 纳米片中,说明成功掺入了 Nb 与 Se。

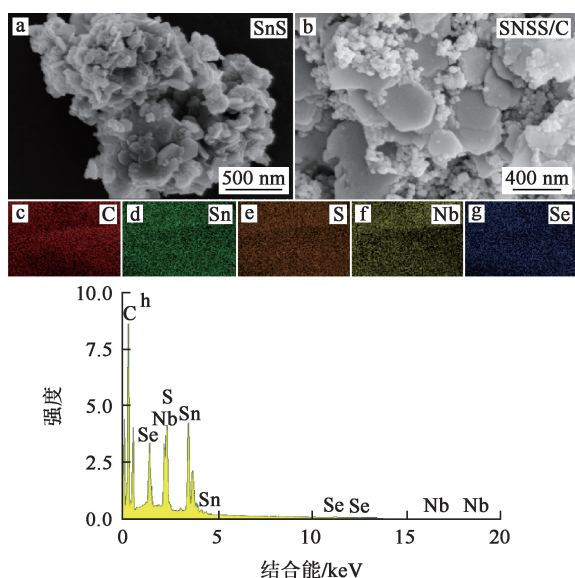


图 4 SnS 与 SNSS/C 材料的 SEM 照片(a、b)及 SNSS/C 的 SEM-EDS 分析结果(c~h)

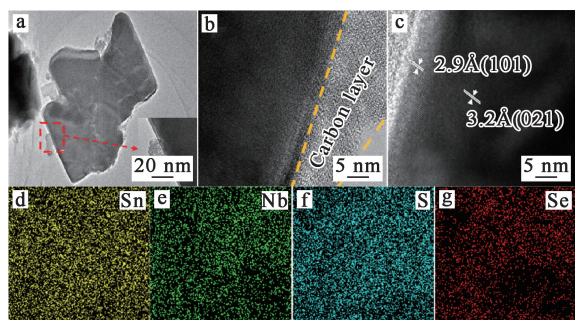


图 5 SNSS/C 材料的 TEM(a)、HR-TEM(b、c)、TEM-EDX(d~g)分析结果

### 2.1.4 碳含量表征

为了研究 SNSS/C 材料经碳包覆后,碳材料与 SNSS 材料比例,在温度 30~800 °C、升温速率为 10 °C/min 的空气环境中对 2 个样品进行 TG 测试,结果如图 6 所示。可以看出:SnS 材料在升温过程中存在 1 个失重区间,这是由于 S 与 O<sub>2</sub> 反应生成 SO<sub>2</sub> 所致,剩余产物为 SnO<sub>2</sub>,其质量百分数为 91.8%;在 SNSS/C 材料中存在 2 个失重区间,第 1 个失重区间为 350~520 °C,是由于 CO<sub>2</sub> 的生成并伴随少量 SeO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 的产生所致,表面 CO<sub>2</sub> 挥发后出现第 2 个失重区间,温度在 620~700 °C 之间,是由于生成 SO<sub>2</sub> 所致,SNSS/C 材料加热至 800 °C 时,剩余物质为 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SnO<sub>2</sub>,其质量百分数为 79.7%。测试时 2 种材料质量相同,经计算得出 SNSS/C 材料中的碳质量分数为 6.36%。

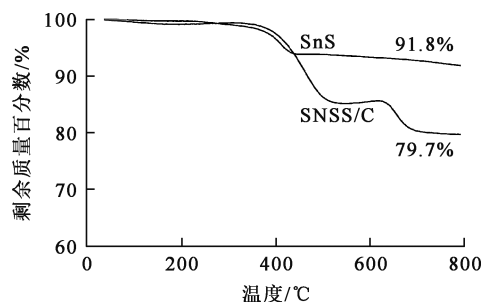


图 6 SnS 和 SNSS/C 材料的 TG 曲线

上述物相结构的分析验证了掺杂 Nb/Se 并进行 DA 包覆制备 SNSS/C 方案具有可行性,证明 DA 转化的纳米级碳层使 SNSS 形成了良好的包覆复合结构,而均匀的掺杂与良好的碳包覆会对材料的电化学性能起到了增强与促进作用。

## 2.2 电化学性能分析

### 2.2.1 氧化还原反应分析

为了探究 SNSS/C 材料在储锂性能方面的表现,以 SnS、SNSS/C 为负极材料组装了锂离子电池进行测试。在电压范围 0.01~3 V、扫描速率 0.2 mV/s 条件下,2 种电极材料的 CV 曲线如图 7 所示。可以看出:对于 SnS 和 SNSS/C 材料,位于首圈扫描放电过程 0.5 V 左右均出现了较小的还原峰,该还原峰与 SnS 中 SEI 膜的形成及 SnS 的转换反应相关<sup>[24]</sup>。由图 7(a)看出:SnS 材料的 CV 曲线在 0.5 V 处出现了 1 个较宽的氧

化峰,说明过渡金属硫化物与 Li 产生的合金化反应产生了  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金;在首圈 1.2 V 处出现 1 个明显的还原峰,对应于  $\text{Li}^+$  的插层反应,该峰在后两圈的循环中逐渐消失,说明 SnS 材料可逆性较差<sup>[16]</sup>。由图 7(b)看出:SNSS/C 材料的 3 圈 CV 曲线基本重合,放电阶段出现在 1.2 V 处的还原

峰与 SnS 材料相同;而在 1.9 V 处出现了 1 个较宽的峰,该峰与 SNSS 的形成和逆转换相关,表明掺杂和碳包覆后的材料可逆性更好<sup>[25]</sup>。通过对比 2 种材料在 3 个循环内的 CV 曲线可知,SNSS/C 材料的曲线重复性更好,这也说明其电化学性能更好。

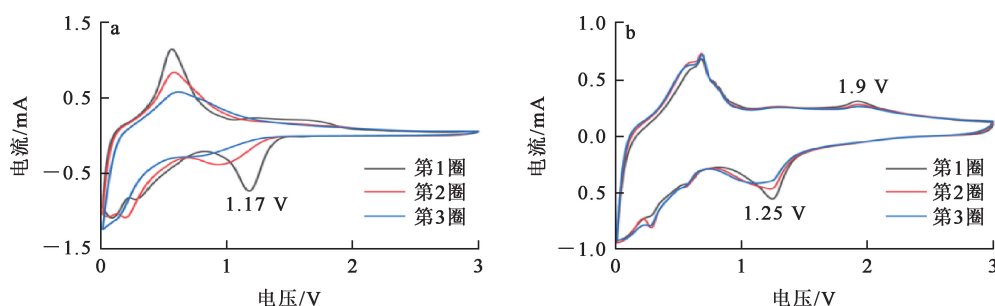


图 7 SnS(a)和 SNSS/C(b)材料的 CV 曲线

### 2.2.2 充放电循环测试分析

为进一步探究 2 种材料的储锂性能,对 SnS 与 SNSS/C 组装的电池进行充放电循环测试,结果如图 8(a)所示。可以看出:在电流密度为 0.1 A/g 条件下,SnS 材料首圈放电比容量为 655.9 mAh/g,库伦效率为 79.8%;经过 80 圈充放电循环后,放电比容量为 108 mAh/g,容量保持率仅为 16.4%,容量衰减率达每圈 5.5 mAh/g;整个循环过程中 SNSS/C 材料的循环性能较好,首圈放电容量为 814.6 mAh/g,库伦效率达 96.3%;经过初循环过程形成稳定的 SEI 膜后其放电比容量趋于稳定,虽在后续循环过程中略有减少,但经过 100 圈循环后,其放电比容量仍维持在 681 mAh/g,库伦效率为 98.5%,而此时容量衰减率仅为 1.3 mAh/g。首圈库伦效率较低的原因是由于 SEI 膜的形成使电池可逆容量的下降,而掺杂与碳包覆的策略明显改善了这一缺陷。

为进一步考察掺杂与碳包覆策略对 SnS 的储锂性能的增强效果,对比研究了 2 种材料在不同电流密度下的充放电性能,结果如图 8(b)所示。可以看出:SnS 材料在电流密度为 0.1、0.2、0.5、1、2 和 0.1 A/g 下的放电比容量分别为 710、469、232、45、4 和 325 mAh/g;在从高电流密度到低电流密度的恢复中,放电比容量衰减较大,表明随较高电流密度的充放电过程对结构的冲击不断加深,造成其容量迅速衰减,Sn 原子在充放电过

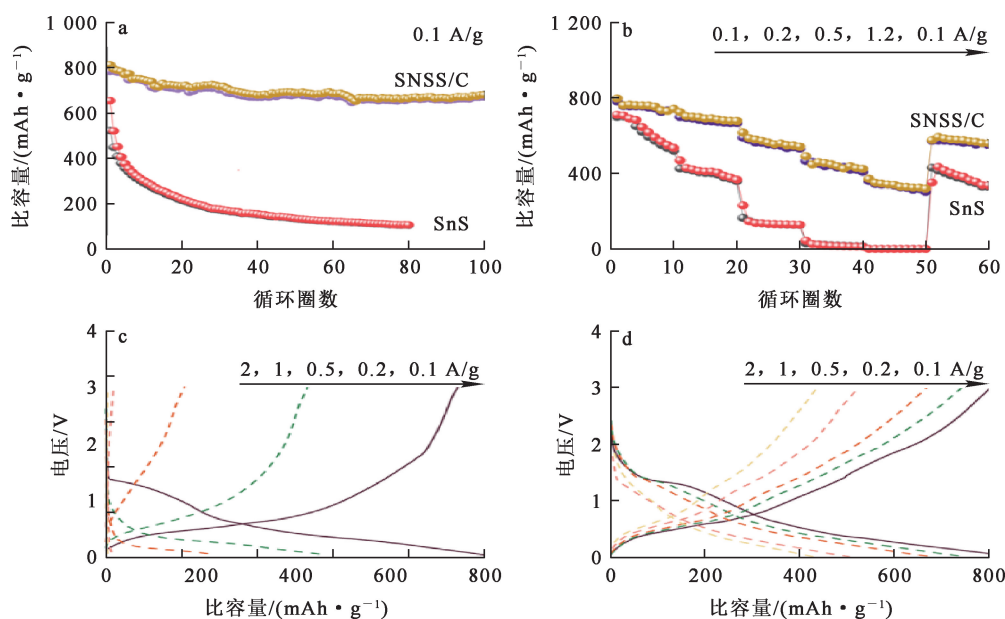
程中发生的体积膨胀严重影响了 SnS 负极材料的循环稳定性和倍率性能<sup>[26]</sup>。SNSS/C 负极材料,在电流密度为 0.1、0.2、0.5、1、2 和 0.1 A/g 下,放电比容量分别达 797、724、616、491、371 和 586 mAh/g。相对于 SnS 负极材料,SNSS/C 材料在从高电流密度恢复到低电流密度的过程中,容量保持率提升了 27.8%。对比每个电流密度下的库伦效率,SnS 负极材料在各电流密度下的首圈库伦效率为 97.3%、90.8%、71.5%、68.8%、89.7% (0.1、0.2、0.5、1、2 A/g)。而 SNSS/C 负极材料在各电流密度下对应的首圈库伦效率为 97.9%、96.4%、95.6%、94.9%、97% (0.1、0.2、0.5、1、2 A/g)。综上可知,SNSS/C 材料相较于 SnS 材料,倍率性能和首圈库伦效率更优异。

图 8(c)~(d)是 SnS 与 SNSS/C 材料在不同电流密度下的比容量-电压曲线。可以看出:SnS 负极材料的衰减较为严重,在高电流密度下比容量近乎消失,而 SNSS/C 材料随着电流密度降低呈递减趋势。

电极材料容量的稳定性是材料结构稳定性的重要标志。SnS 在充放电过程中会产生无制约性的体积膨胀,造成内应力的剧增,进而对结构造成严重破坏,结构的坍塌会对电极材料造成不可逆的损伤,导致容量出现不可逆的下降。而 SNSS/C 负极材料通过结合 SnS 的高理论比容量与碳基质的特性,具有更高的储能容量和更优异的容量稳

定性。这种稳定性的提升主要归功于两方面:一是掺杂与碳包覆技术能有效地缓解 SnS 在充放电过程中的体积效应;二是其在导电性和电化学反应驱动力方面的优势,即碳基质能显著提高整个复合材料的电子传输能力,使得电

化学反应能够更快速、更高效地进行,各组分的协同作用可能促进了化学反应的驱动力,使得锂离子在材料中的嵌入和脱出更容易并可逆,从而进一步提升了材料的容量稳定性和循环性能。



a—电流密度为 0.1 A/g 下的循环性能;b—不同电流密度下的充放电循环;  
c—SnS 材料在不同电流密度下的比容量-电压曲线;d—SNSS/C 材料在不同电流密度下的比容量-电压曲线。

图 8 SnS 和 SNSS/C 材料的充放电循环测试分析结果

### 2.2.3 赝电容贡献分析

为了深入探究 SnS 和 SNSS/C 材料的储锂机制及内部电动力学差异,在不同扫描速率下对 2 种材料进行 CV 测试及赝电容贡献的计算,结果如图 9 所示。可以看出:随扫描速率增大,SnS 材料的 CV 曲线变化不规则(图 9(a));而 SNSS/C 材料的峰值随扫描速率增大,呈现较好的重复性(图 9(d))。

一般来说,材料的储锂特性包括扩散控制反应和赝电容。测得的输出电流( $i$ )与扫描速率( $v$ )之间的关系可用幂律描述<sup>[27]</sup>:

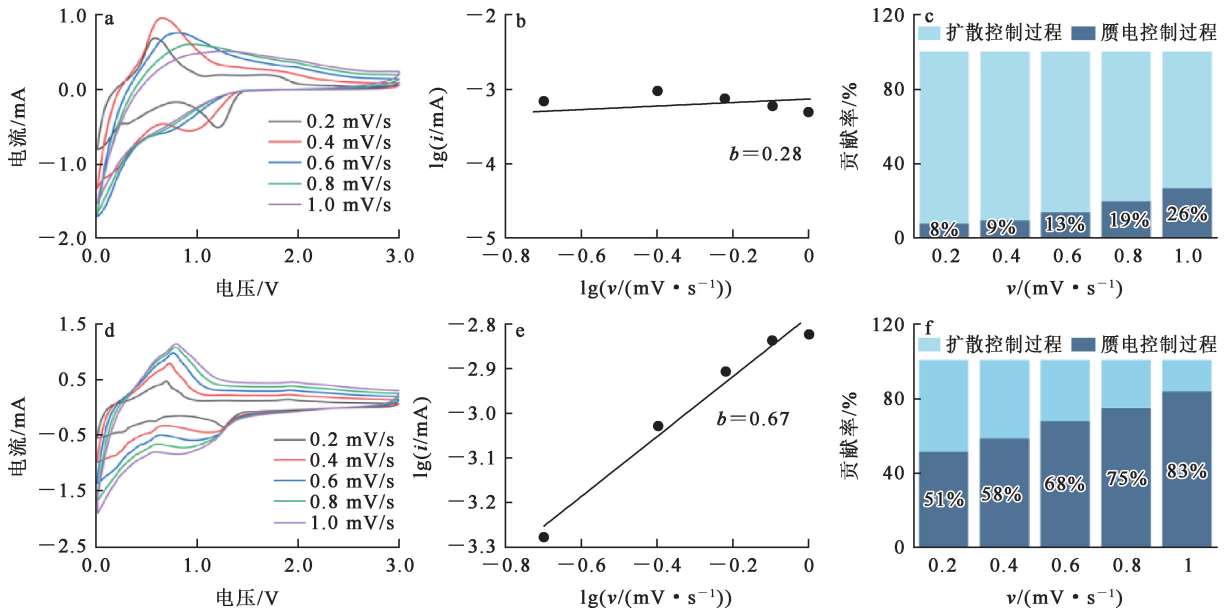
$$i = av^b, \quad (1)$$

式中, $a$  和  $b$  均为常数。当  $b$  越大时,表明整个电化学反应过程中电容行为控制所占比例越大。同时,电容与扩散控制过程之间的容量关系可通过

以下关系式得到:

$$i = k_1v + k_2v^{1/2}. \quad (2)$$

式中: $k_1v$  受电容行为控制; $k_2v^{1/2}$  则代表特定电压下扩散控制的贡献。 $b$  与电容和扩散控制过程之间的容量关系通过式(1)、(2)求得。由图 9(b)、(e)看出,SnS 与 SNSS/C 材料的  $b$  值分别为 0.3 与 0.7。由图 9(c)、(f)看出:随扫描速率增大,赝电容贡献也增加,而扩散控制过程所占比例逐渐减小;在扫描速率为 0.2、0.4、0.6、0.8、1 mV/s 时,SnS 赝电容贡献率分别为 8%、9%、13%、19% 和 26%;SNSS/C 材料对控制过程的贡献进一步增加,扫描速率为 0.2、0.4、0.6、0.8、1 mV/s 时,SNSS/C 电容贡献率分别为 51%、58%、68%、75% 和 83%。SNSS/C 材料赝电容贡献提升可归因于 Nb/Se 共掺杂和碳包覆的协同增强效应。



a—SnS 在不同扫描速率下的 CV 曲线；b—SnS 通过绘制  $\lg i$  和  $\lg v$  计算的  $b$  值；c—SnS 的赝电容贡献率；  
d—SNSS/C 在不同扫描速率下的 CV 曲线；e—SNSS/C 通过绘制  $\lg i$  和  $\lg v$  计算的  $b$  值；f—SNSS/C 的赝电容贡献率。

图 9 SnS 和 SNSS/C 材料的赝电容贡献计算结果

### 2.2.4 锂离子扩散性能分析

电压在 0.01~3 V 范围内,通过 GITT 研究 SnS 和 SNSS/C 电极在整个循环过程中的锂离子扩散行为(图 10)。

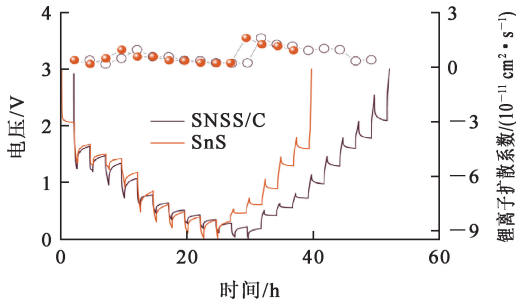


图 10 SNSS/C 和 SnS 材料在电流密度为 0.1 A/g 时的 GITT 测试结果

根据式(3)<sup>[28]</sup>计算得出: $D_{SnS}$ 为  $2.5 \times 10^{-13} \sim 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{SNSS/C}$ 为  $5.9 \times 10^{-12} \sim 5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。SnS 与 SNSS/C 材料的锂离子平均扩散系数分别为  $4.9 \times 10^{-12}$  和  $2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。锂离子的扩散系数明显增大,这表明掺杂与碳包覆的协同作用使 SnS 的体积膨胀有效改善了导电性。

$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi\tau} (V_M m_B / M_B S)^2 (\Delta E_s / \Delta E_\tau)^2, \quad \tau \leq \frac{l^2}{D} \quad (3)$$

式中: $D_{GITT}$ —由 GITT 得出的锂离子扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;

$V_M$ —电极材料摩尔体积,  $\text{L}/\text{mol}$ ;  $m_B$ —活性物质的质量,  $\text{g}$ ;  $M_B$ —相对原子质量;  $S$ —比表面积,  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $\Delta E_s$ —弛豫后 2 个连续稳定电压的差值;  $\Delta E_\tau$ —单步滴定过程中电压的瞬时变化; SnS 的密度为  $5.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。比表面积直接按切片的面积计算( $R=0.6 \text{ cm}$ )。

### 2.2.5 电化学阻抗分析

用 EIS 对 SNSS 及 SnS 负极的电化学反应动力学变化情况进行测试( $0.1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^6 \text{ Hz}$ ), EIS 图谱及相应的拟合电路如图 11 所示,拟合电路图中,  $R_s$ 、 $R_{ct}$  分别为电解质电阻、电荷传输电阻,  $CPE_1$  为与界面电阻相关的常相位角元件,  $W_0$  为 Warburg 电阻的元件,其中  $R_{ct}$  可反映电极/电解质界面处的电荷传递过程的难易程度。由图 11 看出: SNSS/C 材料的  $R_{ct}$  约为  $65 \Omega$ , 小于 SnS 材料的  $R_{ct}$  ( $92 \Omega$ ); SNSS/C 的电荷传递阻抗较低,这是因为 Nb/Se 掺杂降低了体积膨胀带来的负面影响,碳纳米层进一步增强了材料的导电性。

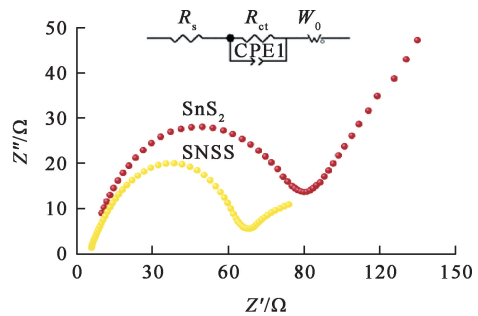


图 11 SnS 和 SNSS/C 的 EIS 图谱及相应的等效电路

### 3 结论

采用 DA 包覆工艺与共掺杂 Nb 与 Se 两种元素对 SnS 材料进行强化处理制备了 SNSS/DA 前驱体,再通过热处理成功制备了一种可用作锂离子电池负极的 SNSS/C 复合材料。碳包覆结构能增强 SNSS 材料结构的稳定性,促进锂离子传输,减弱 SnS 因体积膨胀对电化学反应造成的负面影响,并提升锂离子扩散能力。附着在包覆层表面的碳颗粒结构能有效增大活性物质与电极液的接触面积,促进电解液吸收;通过掺杂 Nb 与 Se 两种元素,可改变晶胞参数,增大晶体体积,使锂离子的嵌入/脱嵌过程中获得更宽的通道,进一步增强材料的导电性与锂离子的扩散效率。在用 SNSS/C 制备的半电池中,首圈充放电循环中的放电比容量为 814.6 mAh/g,库伦效率达 96.3%,首圈充放电比容量及循环性能均远高于 SnS 负极材料。

#### 参考文献:

- [1] CHEN C, YOKOSHIMA T, NARA H, et al. One-step hydrothermal synthesis of  $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$  hierarchical heterostructures for Li-ion batteries anode with superior rate capabilities[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 183: 78-84.
- [2] WANG T, YIN L, ZHAO R, et al. First-principles study of monolayer  $\text{SnS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  alloys as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 256-263.
- [3] ZHANG Y F, YANG J, ZHANG Y Z, et al.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnSse}$  hexagonal nanoplates as lithium-ion batteries anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15): 12722-12730.
- [4] DU C Y, ZHAO Z Y, LIU H, et al. The status of representative anode materials for lithium-ion batteries[J]. *The Chemical Record*, 2023, 23(5). DOI: 10.1002/ter.202300004.
- [5] 王丁, 李中林, 吕凤程, 等. 不同形貌  $\gamma\text{-AlOOH}$  的制备及其对刚果红的吸附试验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(1): 68-73.
- [6] CHENG R G, XIAN X Y, MANASA P, et al. Carbon coated metal-based composite electrode materials for lithium sulfur batteries: a review[J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(10). DOI: 10.1002/ter.202200168.
- [7] JIANG M, XING H, ZHANG L, et al. Fast switching of bolometric and self-powered effects in  $2\text{H-NbSe}_2$  for high-efficiency low-energy photon harvesting[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(12). DOI: 10.1002/adom.202300074.
- [8] KAR M, SARKAR R, PAL S, et al. Tunable electronic structure of two-dimensional  $\text{MoX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )/ $\text{SnS}_2$  van der waals heterostructures[J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2020, 124(39): 21357-21365.
- [9] KONG X, WU X, LI J, et al. One-step urothermal synthesis of  $\text{Li}^+$ -intercalated  $\text{SnS}_2$  anodes with high initial coulombic efficiency for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(2): 946-952.
- [10] KONG X G, ZHANG J R, HAUNG J F, et al. Microwave assisted hydrothermal synthesis of tin niobates nanosheets with high cycle stability as lithium-ion battery anodes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(3): 771-774.
- [11] WANG L Q, ZHAO Q Q, WANG Z T, et al. Cobalt-doping  $\text{SnS}_2$  nanosheets towards high-performance anodes for sodium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(1): 248-255.
- [12] WANG X S, LI C, LIU C Y, et al. Highly faceted layered orientation in  $\text{SnSSe}$  nanosheets enables facile  $\text{Li}^+$ -diffusion channels[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 937-948.
- [13] 韩伟. 二氧化钛包覆硫化亚锡 ( $\text{TiO}_2 @ \text{SnS}$ ) 复合材料的制备及其储锂性能研究[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(3): 23-26.
- [14] WU X K, WU B Z, WANG H L, et al. Synthesis of flower-like  $\text{Nb}_2\text{Se}_9$  as high-performance anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(14): 11563-11571.
- [15] YE P F, LIU D Q, CAI X K, et al.  $\text{SnS}_2$  quantum dot as bifunctional "electrolyte additive" for lithium metal anode[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 620. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156849.
- [16] 曹康哲, 何亚楠, 王思甜, 等.  $\text{SnS}_2/\text{SnS}/\text{NC}$  异质结构微米花的构筑及储钾性能探究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2024, 37(2): 141-146.
- [17] 易祖月. 锡基复合材料作为钾离子电池负极材料研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2021.
- [18] YUAN F S, HUANG Y, QIAN J S, et al. Free-standing  $\text{SnS}/\text{carbonized cellulose}$  film as durable anode for lithium-ion batteries[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117400.
- [19] ZHANG W X, ZHANG J H, HE C, et al. Constructing janus  $\text{SnSSe}$  and graphene heterostructures as promising anode materials for Li-ion batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46(1): 267-277.
- [20] YUE L, LI K, SUN G Z, et al. Dual enhancement of sodium storage induced through both S-compositing and Co-doping strategies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(45): 54043-54058.
- [21] 李春玲, 卢秋影, 龚福忠, 等. 沥青为碳/硫源制备  $\text{SnS}$  复合负极材料及其电化学性能[J]. *化工技术与开发*, 2023, 52(7): 1-6.
- [22] 闵永刚, 陈妙玲, 黄兴文, 等. 金属硫化物作为锂离子电池负极材料研究进展[J]. *功能材料*, 2020, 51(12): 12001-12008.
- [23] 熊伟, 王小炼, 官忠伟, 等. 硫化亚锡微米花在锂离子电池

- 负极的性能研究[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2023, 42(2):195-201.
- [24] 朱鸣,张娅,许姗,等. 硫化亚锡-碳球复合物的制备及其在亚硝酸盐检测中的应用[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2019, 22(4):21-25.
- [25] 王浩宇,刘文博. 三维柱阵列型纳米多孔硫化亚锡负极的电化学合成与储锂性能研究[J]. 山西化工, 2024, 44(3):1-3.
- [26] LIU J, GU M Z, OUYANG L Z, et al. Sandwich-like SnS/polypyrrole ultrathin nanosheets as high-performance anode materials for Li-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(13):8502-8510.
- [27] JIA H, CHEN C, OLADELE O, et al. Cobalt doping of tin disulfide/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced pseudocapacitive sodium-ion storage [J]. Communications Chemistry, 2018. DOI:10.1038/s42004-018-0086-z.
- [28] WU Z G, WANG F Y, ZOU S Y, et al. 3D flower-like hierarchical architectures constructed by SnS/SnS<sub>2</sub> heterostructure nanosheets for high-performance anode material in lithium-ion batteries[J]. Journal of Nanomaterials, 2015. DOI:10.1155/2015/412515.

## Synergistic Enhancement of Electrochemical Properties of SnS Anode by Co-doping and Dopamine Capping Process

YANG Rongzhang, LI Zhonglin, LU Fengqi

(Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China)

**Abstract:** In order to improve the electrochemical performance of stannous sulfide (SnS) anode material for lithium batteries, SNSS/DA precursor was prepared by one-step hydrothermal method with niobium cation and selenium anion doped SnS, and then SNSS/C composite was prepared by heat treatment. The effects of carbon nanolayer and co-doping mechanism on the conductivity and battery cycle stability of SNSS/C composite were investigated. The results show that SNSS/C composites have good coating morphology and carbon coating structure, and the thickness of carbon nanolayer is 10~30 nm. By doping two elements, Nb and Se, the crystal volume can be increased, so that lithium ions can obtain a broader channel in the process of embedding/deembedding, and further enhance the conductivity of the material and the diffusion efficiency of lithium ions. The electrochemical performance of SNSS/C material is excellent, the specific discharge capacity of the first cycle is 814.6 mAh/g, and the Coulomb efficiency is 96.3%.

**Key words:** lithium-ion batteries; stannous sulfide; DA coating; co-doping; niobium; selenium; composite material; preparation