

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39720

引文格式: 董强, 徐海嵩, 潘飞等. 溶剂热法制备适用于钠离子电池的石墨烯基锡铜负极材料[J]. 中国有色金属学报, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39720

DONG Qiang, XU Haisong, PAN Fei. Graphene-based SnCu anode synthesized via solvothermal method for sodium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39720



溶剂热法制备适用于钠离子电池的石墨烯基锡铜负极材料

董强^{1,2}, 徐海嵩^{1,2}, 潘飞³, 王沛然³, 何雨石³, 李林森³, 马紫峰³

(1. 日立(中国)研究开发有限公司上海分公司; 2. 上海交通大学-日立材料创新联合实验室; 3. 上海电化学能源器件工程技术研究中心, 上海交通大学化学化工学院, 上海市 200240)

摘要: 本研究将原位溶剂热法、冷冻干燥和高温煅烧相结合, 成功制备了石墨烯基锡铜复合物 (SnCu@GS)。在溶剂热反应中, 石墨烯构建了一个三维多孔导电网络且片层上均匀分布着直径约 70 nm 的锡铜纳米颗粒。而通过相同方法制备的无石墨烯支撑的锡铜小球的粒径差异较大, 分布从 200 nm 至 4 μm 不等。本文还对 SnCu@GS 的嵌钠特性及电化学性能进行了研究。结果表明, SnCu@GS 具有较好的循环稳定性和倍率性能, 循环 50 次后, 当电流恢复到 100 mA g⁻¹ 时, 可逆比容量依然可以保持在 310 mA h g⁻¹。

关键词: 石墨烯; 溶剂热法; 锡铜; 纳米颗粒; 钠离子电池

中图分类号: TQ 152 **文献标志码:** A **文章编号:**

Graphene-based SnCu anode synthesized via solvothermal method for sodium ion batteries

DONG Qiang^{1,2}, XU Haisong^{1,2}, PAN Fei³, WANG Peiran³, HE Yush³, LI Linseng³, MA Zifeng³

(1. Hitachi (China) Research & Development Corporation, Shanghai 200020, China; 2. Shanghai Jiao Tong University-Hitachi Materials Technology Innovation Joint Laboratory; 3. Shanghai Electrochemical Energy Devices Research Center, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The SnCu@GS (SnCu nanoparticles anchored on graphene sheets) composite has been successfully synthesized by a strategy integrating an *in situ* solvothermal method and a freeze-drying process with a subsequent annealing procedure. Graphene constructed a three-dimensional porous conductive framework in solvothermal reaction and led to a well dispersion of SnCu nanoparticles with an average diameter of about 70 nm on graphene sheets. In contrast, SnCu spheres without graphene network obtained through the same route exhibited various diameters from 200 nm to 4 μm. The electrochemical performance of nano-sized SnCu granules anchored on graphene matrix as an anode for sodium-ion batteries was also investigated in detail. The results revealed that the composite showed superior cycling stability and rate capability. The specific reversible capacity of the SnCu@GS electrode can still maintain about 310 mA h g⁻¹ at a current density of 100 mA g⁻¹ after 50 cycles.

Key words: graphene; solvothermal synthesis; tin-copper; nanoparticles; sodium-ion batteries

收稿日期: 2003-01-10; 修改稿日期: 2003-00-00。

基金项目: 国家自然科学基金(21676165, 21006063)以及上海市科委(19ZR1424600, 19ZR1475100, 19DZ1205500)项目。

第一作者简介: 董强(1981—), 博士, 主要研究方向为功能材料; **通讯联系人:** 何雨石, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为电化学能源系统及应用, E-mail: ys-he@sjtu.edu.cn。

与锂离子电池相比, 钠离子电池无论成本还是安全性都占据一定的优势, 非常适合应用在储能系统中^{1,2}。由于钠离子同锂离子相比有较大的离子半径和较低的理论比容量, 寻找具有良好脱嵌钠性能的材料已成为目前该领域的研究热点。

钠离子电池负极材料主要有三类: 嵌入类(碳材料和钛基氧化物等), 合金类(Sn, Sb, P 等)和转化类(MO_x, MS_x 等)^{3,4}。嵌入类材料一般循环寿命较好, 但容量较低。合金类和转化类材料具有较高的理论容量, 然而它们在充放电过程中会产生较大的体积膨胀, 破坏电极结构的完整性, 严重影响循环稳定性。因此, 有效的设计材料结构(如微纳结构)以及和缓冲基质复合(如碳材料)来改善这类材料的电化学性能, 成为重要的研究方向。

在一个较窄的电压区间内具有较高嵌钠性能的材料必然具有较大的体积膨胀效应, 单质锡完全嵌钠形成 Na₁₅Sn₄ 合金时的体积膨胀高达 424%⁵ 因此引入导电性好具有包覆抑制作用的缓冲材料是十分必要的。⁶ 石墨烯由于具有高电导率和良好的柔韧性等优点, 是作为缓冲材料的一个合适的选择。本文通过溶剂热和高温还原相结合的方法制备了石墨烯基锡铜复合物, 并对其结构、嵌钠特性和电化学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 材料制备

三维多孔石墨烯基锡铜复合物(SnCu@GS)的制备过程: 首先, 以天然石墨为原料采用改良的 Hummer 法制取氧化石墨烯。接着, 将 30 mg 氧化石墨烯超声分散于 30 mL 乙醇溶液中形成混合液。然后向混合液中加入数滴去离子水使得石墨烯表面充分浸润并在乙醇溶液中分散均匀。锡源和铜源分别采用 SnCl₄·5H₂O 和 Cu(CH₃COO)₂·H₂O, 按 9:1 摩尔比分别向

GO 分散液中加入 282.15 mg 的 SnCl₄·5H₂O 和 17.85 mg 的 Cu(CH₃COO)₂·H₂O。经超声分散的混合溶液被置于 100 mL 具有聚四氟乙烯内衬的水热釜中。溶剂热反应在 180 °C 下进行 12 h, 自然冷却至室温。制得的黑色圆柱体凝胶被浸入去离子水中 10 h, 以除去残留在凝胶中的杂质离子, 然后通过冷冻干燥方法获得能保持石墨烯三维结构的 SnO₂·CuO@rGO 气凝胶。将干燥后的 SnO₂·CuO@rGO 气凝胶样品在 800 °C 氢氩混合气氛(5%体积氢气)下后烧结 1 h, 即制备出 SnCu@GS 复合物。为了比较, 通过以上类似过程制备了无石墨烯的锡铜粉末样品(SnCu powder)。

1.2 材料结构分析与表征

1.2.1 X 射线衍射分析(XRD)

XRD 通过对实验制备的两种材料进行 X 射线衍射, 分析其衍射图谱并对比标准卡片, 获得了材料的组成和结晶度等信息。本研究采用的仪器型号是日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2200/PC 型号的 X 射线衍射仪。测试采用以 Cu(Kα) 为辐射源, 管电压是 40 kV, 管电流是 30 mA, 扫描速度为 6° min⁻¹, 扫描范围是 20-80°。

1.2.2 X 射线光电子能谱分析(XPS)

XPS 主要用于分析 SnCu@GS 复合物表面的元素种类和金属价态, 通过对碳谱的分峰拟合证明了氧化石墨烯被部分还原, 氧谱中 Sn-O 键的拟合峰结合 XRD 数据进一步证明了石墨烯与锡铜颗粒间的电荷作用。本实验采用 Kratos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱测试仪, 且采用标准 C 1s 峰位置(结合能 284.8 eV)进行标定。

1.2.3 场发射扫描电子显微镜(FESEM)

SEM 主要是利用二次电子信号成像来观察 SnCu@GS 和锡铜粉末样品的表面形貌以及粒径大小。本研究采用的是美国 FEI 公司生产的 Nova SEM 230 型号的扫描电子显微镜。样品测试前先将导电胶粘贴在样品台

上,再将少量的样品粉末粘在导电胶上,然后进行表面镀铂处理,最后放入仪器中进行观察。

1.2.4 透射电子显微镜 (TEM)

透射电子显微镜主要用于观察 SnCu@GS 复合物纳米尺度下的局部形貌和颗粒分布状况,同时结合电子衍射图计算晶格间距,分析锡铜颗粒的晶面生长方向。本研究采用的是日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100F 型号的透射电子显微镜。测试前将少量样品分散到乙醇中,超声 5 分钟,然后滴到铜网上面,待干燥后可测试。

1.3 电化学性能测试

以 SnCu@GS 复合物为活性组分,聚偏氟乙烯 (PVDF) 为粘结剂、碳黑 (super P) 为导电剂,按 75:15:10 的质量比搅浆涂布到铜箔上,经过切割压片后置于真空烘箱中 80 °C 干燥 4 h。测试用的扣式电池 (CR2016) 在有氩气保护的手套箱中进行;对电极为金属钠片,隔膜采用日本 Advantec 公司 GA 55 型的玻璃纤维膜。电解液选用的是 1.0 M NaClO₄/PC 体系。钠离子半电池在 LAND CT2001A 电池测试系统下进行恒流充放电,电压区间为 0.01-0.75 V (vs. Na/Na⁺)。充放电比容量以复合物在电极材料中所占的质量来计算。循环伏安测试在 CHI 660 型电化学工作站上进行,扫描速度为 0.5 mV s⁻¹。所有电化学测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 三维多孔 SnCu@GS 复合物表征

2.1.1 XRD 分析

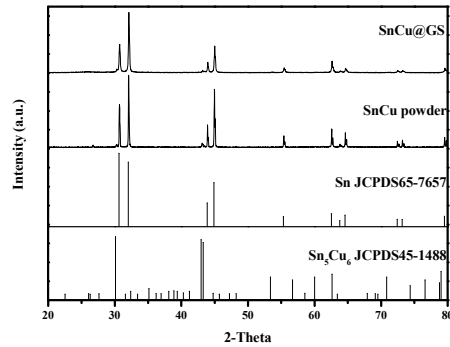


图 1 SnCu 粉末和 SnCu@GS 复合物的 XRD 谱图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns for SnCu powder and SnCu@GS anode material

铜修饰锡粉末样品和石墨烯负载锡复合物的 XRD 谱图如图 1 所示。SnCu@GS 以石墨烯为基底,其负载物由两相组成,分别为单质锡和 Sn₅Cu₆ 合金相⁷。谱图同标准卡片完全吻合,没有其他杂质相出现。锡的峰强度远大于 Sn₅Cu₆,说明单质锡是主相,这是由于实验中投入的铜盐摩尔量仅为锡盐的 1/9 导致的。同时,尖锐的锡峰说明颗粒结晶性好,还原程度高⁸。

2.1.2 XPS 分析

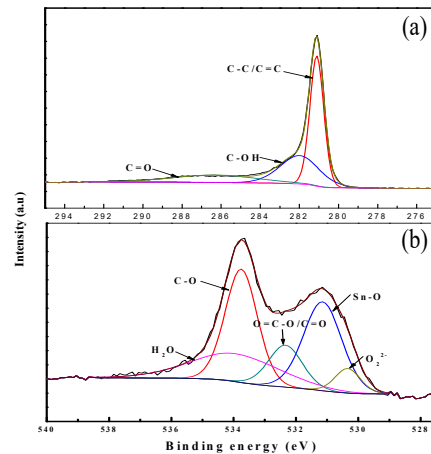


图 2 SnCu@GS 复合物的 XPS 谱图:(a)碳谱;(b)氧谱
Fig. 2 XPS spectra of the SnCu@GS composite: (a) C 1s; (b) O 1s

对 SnCu@GS 复合物作 X 射线光电子能谱分析 (图 2),主要考察了材料表面碳原子和氧原子的化学键形式。如图 2 (a) 所示,在经过溶剂热和高温还原过程后,碳元素主

要以 C-C/C=C 的形式存在⁹，说明大部分羟基和羧基官能团已经被除去，石墨烯的还原程度较高¹⁰。图 2 (b) 给出了结合能在 530-536 eV 处的 O 1s 谱图，通过对谱图进行分峰和拟合，可以发现结合能在 531 eV 处存在 Sn-O 键，这说明依靠原位溶剂热方法和高温还原法制备的 SnCu@GS 材料中是存在化学键作用的。这种相互作用强于普通的物理吸附，是材料结构稳定的主要原因。

2.1.3 材料分析

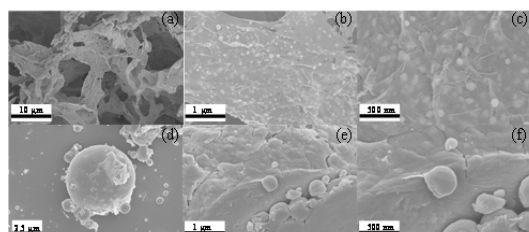


图 3 场发射扫描电镜图: (a) (b) (c) SnCu@GS 复合物; (d) (e) (f) SnCu 粉末
Fig. 3 FESEM images of (a) (b) (c) the SnCu@GS composite; (d) (e) (f) SnCu powder

从图 3 的 FESEM 图片中可以看出，氧化石墨烯参与的溶剂热反应可以有效地制备出粒径小于 90 nm 的纳米锡铜颗粒，且颗粒在石墨烯片层上均匀双面负载，没有出现明显的堆积和团聚的现象。同时，石墨烯片的三维多孔结构也清晰可见，此外片层上还存在直径在 50-80 nm 的介孔，有利于电解液浸润和钠离子的脱嵌。而图 3 (d) — (f) 则与之形成鲜明对比，使用相同方法制备的锡铜合金在煅烧后团聚明显，颗粒直径相差超过 1 μm，这直接导致其很难通过搅浆涂布的办法制备出均一的电极片。

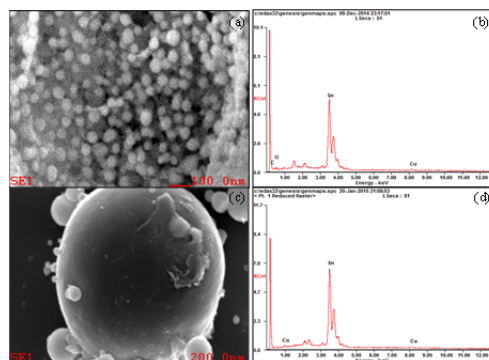


图 4 EDS 能谱分析: (a) (b) SnCu@GS 复合物; (c) (d) SnCu 粉末
Fig. 4 EDS spectra for (a) (b) the SnCu@GS composite; (c) (d) SnCu powder

SnCu@GS 复合物和锡铜粉末的 EDS 能谱分析结果如图 4 所示。材料表面主要是单质锡，微量铜分布在锡球的表面，以 Sn₂Cu₆ 合金相的形式存在。图 4 (b) 中氧元素主要来自石墨烯表面残留的羟基、羧基官能团以及连接石墨烯和单质锡两种物质的 C-O-Sn 键。锡元素的摩尔比远高于氧，说明二氧化锡经两步还原后没有残留。这一结果与 XRD 谱图一致。

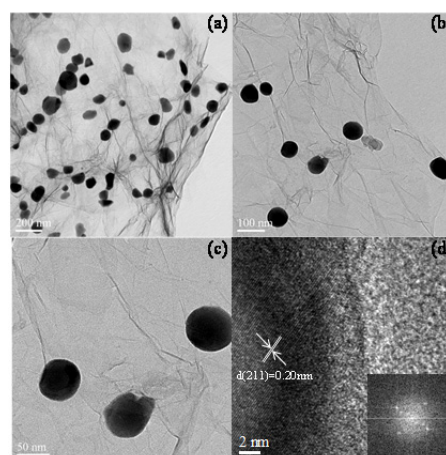


图 5 SnCu@GS 复合物的 (a) (b) (c) TEM 照片; (d) 高分辨 TEM 照片
Fig. 5 (a) (b) (c) TEM images and (d) HRTEM image of SnCu@GS composite

从图 5 (a) — (c) 可以看出，纳米复合物颗粒的直径介于 50-90 nm 之间，颗粒分布均匀，有效利用了石墨烯大比表面积的优势。图 5 (d) 是纳米锡铜和石墨烯界面高分辨 TEM 图片，插图为晶格条纹作 FFT 后获得的电子衍射图，通过软件计算得到颗粒上的晶间距为 0.20 nm，这与 XRD 中单质锡标准卡片 65-7657 的 (211) 面的晶间距相一致¹¹。

2.2 电化学性能

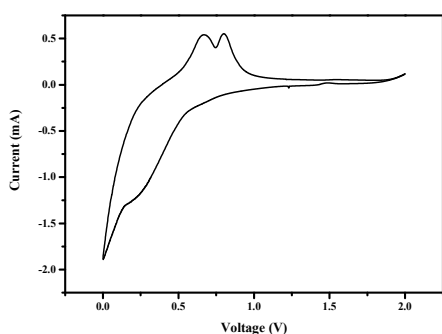


图 6 以 0.5 mV s^{-1} 的扫描速度在 0.01 到 2.0 V 电压区间内测定 SnCu@GS 复合物的循环伏安曲线
Fig. 6 CV curves of the SnCu@GS composite in the potential range from 0.01 to 2.0 V at a scan rate of 0.5 mV s^{-1}

图 6 是 SnCu@GS 复合物在 0.5 mV s^{-1} 扫描下测得的循环伏安曲线，可以发现材料的两个主要氧化峰电位分别在大约 0.63 和 0.75 V，还原峰电位低于 0.5 V，因此充放电区间应选择在 0.01-0.75 V 之间。

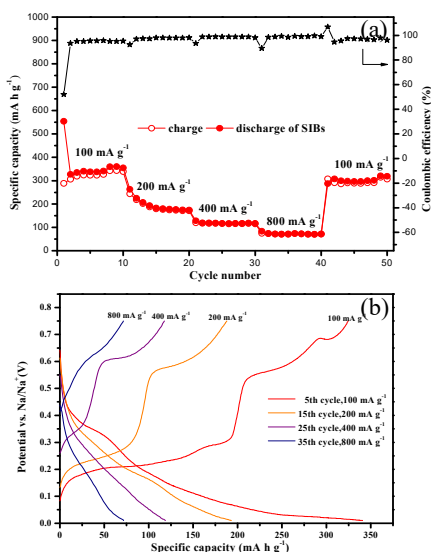


图 7 SnCu@GS 复合物的 (a) 倍率性能; (b) 不同电流密度下的充放电曲线
Fig. 7 (a) Rate capability of SnCu@GS; (b) voltage profiles of SnCu@GS at different current densities

图 7 (a) 展示了 SnCu@GS 复合物的倍率性能，在不同的电流密度下半电池均表现出良好的循环稳定性：材料首圈可逆容量为 388 mA h g^{-1} ，库伦效率为 52%；循环 50 次后，当电流密度恢复到 100 mA g^{-1} 时，该材料的可逆容量依然保持在 310 mA h g^{-1} ，这

表明石墨烯在充放电过程中有效地抑制了锡嵌钠过程的体积膨胀效应，防止了容量的快速衰减。图 7 (b) 是 SnCu@GS 复合物在不同电流密度下的充放电曲线，可以发现充电曲线中有两个较明显的电压平台，平均电压值在大约 0.2 和 0.63 V 处，说明这两个电压下存在大量的脱钠反应¹²。

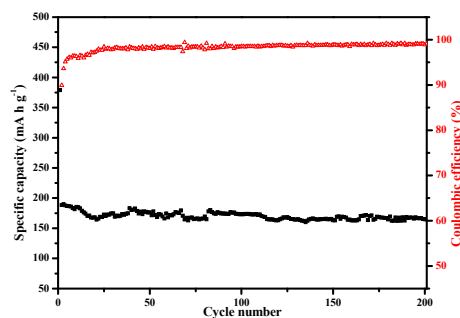


图 8 SnCu@GS 复合物在 200 mA g^{-1} 电流密度下的循环性能

Fig. 8 Cycle performance of SnCu@GS at a current density of 200 mA g^{-1}

在 200 mA g^{-1} 的电流密度下进一步测试了材料的循环稳定性能（图 8）。循环 200 次后 SnCu@GS 的可逆比容量依然可以保持在大约 150 mA h g^{-1} ，这表明材料结构相对稳定，石墨烯构建的三维网络有效抑制了锡在嵌钠过程中的团聚现象以及在脱钠过程中的粉体破碎¹³⁻¹⁵，适合对具有脱嵌钠性能的活性材料进行改性并应用于钠离子电池体系。

3 结 论

通过原位溶剂热反应、冷冻干燥和高温还原相结合的方法，成功制备出 SnCu@GS 复合物。

通过与相同制备工艺下未引入氧化石墨烯的锡铜粉末材料相比较，表明石墨烯在制备纳米锡铜合金颗粒的重要性：石墨烯的引入，可以有效分散溶剂热过程中形成的 $\text{SnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 颗粒，防止颗粒在还原过程中的团聚现象。

合成的复合物材料主要由石墨烯、单质锡和 Sn_5Cu_6 三相组成；材料表面铜元素的摩尔比低于掺入量，说明微量铜已深入颗粒内部，可以有效缓解锡嵌钠过程中的体积膨胀效应。

循环伏安曲线表明材料的平均嵌钠电位较低，在 0.01-0.75 V 的充放电区间依然具有大约 310 mA h g^{-1} 的可逆比容量。材料

的循环性能优异，在 200 mA g^{-1} 电流密度下循环 200 次依然具有 150 mA h g^{-1} 的可逆容量，这与石墨烯和铜元素的引入是密切相关的。更重要的是可以通过本方法制备其他石墨烯金属负载材料，并有望应用于催化及其他能源领域。

参 考 文 献

1. Nayak, P. K.; Yang, L.; Brehm, W.; Adelhelm, P., From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie-International Edition* **2018**, *57* (1), 102-120.
2. Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K., Sodium-ion Batteries: Present and Future. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (12), 3529-3614.
3. Song, K; Liu C.; Mi L.; Chou S.; Chen W.; Shen C., Recent Progress on the Alloy - Based Anode for Sodium-Ion Batteries and Potassium - Ion Batteries. *Small* **2019**, 1903194.
4. Pu, X.; Wang, H.; Zhao, D.; Yang, H.; Ai, X.; Cao, S.; Chen, Z.; Cao, Y., Recent Progress in Rechargeable Sodium-Ion Batteries: toward High-Power Applications. *Small* **2019**, *15*(32), 1805427
5. Li, M. Y.; Du, Z. J.; Khaleel, M. A.; Belharouak, I., Materials and engineering endeavors towards practical sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials* **2020**, *25*, 520-536.
6. Li, Z.; Ding, J.; Mitlin, D., Tin and Tin Compounds for Sodium Ion Battery Anodes: Phase Transformations and Performance. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48* (6), 1657-1665.
7. Lin, Y.-M.; Abel, P. R.; Gupta, A.; Goodenough, J. B.; Heller, A.; Mullins, C. B., Sn-Cu Nanocomposite Anodes for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (17), 8273-8277.
8. Derrien, G.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B., Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries. *Advanced Materials* **2007**, *19* (17), 2336-+.
9. Zhang, H.; Zhou, L.; Yu, C., Highly crystallized Fe_2O_3 nanocrystals on graphene: a lithium ion battery anode material with enhanced cycling. *Rsc Advances* **2014**, *4* (1), 495-499.
10. Ma, J.; Wang, J.; He, Y.-S.; Liao, X.-Z.; Chen, J.; Wang, J.-Z.; Yuan, T.; Ma, Z.-F., A solvothermal strategy: one-step in situ synthesis of self-assembled 3D graphene-based composites with enhanced lithium storage capacity. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (24), 9200-9207.
11. Jeong, N.; Hwang, K. S.; Yang, S.; Lee, S.-p., Controlled growth, characterization and thermodynamic behavior of bismuth-tin nanostructures sheathed in carbon nanotubes. *Materials Characterization* **2014**, *89*, 69-80.
12. Baggetto, L.; Ganesh, P.; Meisner, R. P.; Unocic, R. R.; Jumas, JP.-C.; Bridges, C. A.; Veith, G. M., Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory. *Journal of Power Sources* **2013**, *234*, 48-59.
13. Zhu, J.; Wang, D.; Cao, L.; Liu, T., Ultrafast preparation of three-dimensional porous tin-graphene composites with superior lithium ion storage. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (32), 12918-12923.
14. Yang, S.; Yue, W.; Zhu, J.; Ren, Y.; Yang, X., Graphene-Based Mesoporous SnO_2 with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (28), 3570-3576.
15. Xu, C.; Wu, Y.; Zhao, X.; Wang, X.; Du, G.; Zhang, J.; Tu, J., Sulfur/three-dimensional graphene composite for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *275*, 22-25.