

二氧化锡 / 石墨烯复合材料的制备及其 在钠基双离子电池中应用

张 苗 周小燕 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

摘 要 双离子电池体系因其能量密度高、资源丰富、环境友好、价格低廉而备受青睐。但基于钠离子电解液的双离子电池却极少报道,这是因为缺乏可以与钠离子可逆嵌入脱出反应合适的负极材料。因此,该文首次报道了一种基于二氧化锡负极复合材料钠型(命名为 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$)双离子电池,其负极为石墨烯与二氧化锡的复合材料,正极为膨胀石墨烯。通过纳米二氧化锡与石墨烯复合:一方面,石墨烯可以提高二氧化锡材料的导电性,从而提升材料的倍率性能;另一方面,柔性多孔的石墨烯可以容纳二氧化锡在脱出和嵌入钠离子过程中的体积膨胀,从而提升其循环性能。二氧化锡与石墨烯的三维复合材料具有优异的倍率性能和循环稳定性,同时具有非常高的可逆比容量: 1 Ag^{-1} 电流密度下,循环 300 次时,比容量约为 279 mAhg^{-1} ,容量保持率为 69.9%;在 5 Ag^{-1} 大电流密度下,其比容量为 118 mAhg^{-1} 。由纳米二氧化锡与石墨烯复合材料组装的基于钠离子电解液的 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池表现出优异的循环稳定性,同时具有非常高的可逆比容量: 200 mAg^{-1} 电流密度下,循环 300 次时,比容量约为 70.6 mAhg^{-1} ,容量保持率为 72.5%。另外,该材料表现出优异的倍率性能,在 200 mAg^{-1} 、 500 mAg^{-1} 、 1000 mAg^{-1} 、 1500 mAg^{-1} 和 2000 mAg^{-1} 电流密度下的比容量分别为 97.4 mAhg^{-1} 、 88.5 mAhg^{-1} 、 75.5 mAhg^{-1} 、 70.4 mAhg^{-1} 和 67.2 mAhg^{-1} 。总之,该文首次研究了二氧化锡复合材料在钠基双离子电池的电化学行为,并得到了优异的循环性能和倍率性能。

关键词 二氧化锡; 石墨烯; 钠离子电池; 双离子电池

中图分类号 TG 156 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20181116001

Tin Dioxide/Graphene Composite for Sodium-Ion-Based Dual-Ion-Batteries

ZHANG Miao ZHOU Xiaoyan TANG Yongbing

(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract The dual-ion battery (DIB) system has attracted great attention owing to its merits of low cost, high energy, and environmental friendliness. However, the DIB based on sodium-ion electrolytes is seldom

收稿日期: 2018-11-16 修回日期: 2018-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51822210); 深圳市孔雀计划项目(KQTD2016112915051055); 广东省科技计划项目(2017A030310482); 深圳市科技计划项目(JCYJ20170818160918762、JCYJ20160122143155757、JSGG20160301173854530、JSGG20160301155933051、JSGG20160229202951528、JCYJ20170307171232348、JCYJ20170307172850024); 广东省工程中心项目(20151487); 深圳市工程实验室项目(20151837)

作者简介: 张苗, 助理研究员, 研究方向为纳米材料与储能器件; 周小燕, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料与储能器件; 唐永炳(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为功能薄膜材料、纳米材料、储能器件及应用等, E-mail: tangyb@siat.ac.cn.

reported due to the lack of appropriate anode materials for reversible sodium-ion insertion/extraction. Herein, a new sodium-ion based DIB named as $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ DIB using composite of SnO_2 loading on graphene as anode and expanded graphite as cathode is constructed and optimized for the first time. The flexible graphene provides a robust porous structure and proper pore size to accommodate the large volume change of SnO_2 nanoparticles, and the continuous graphene network of electrode material also provides better electrical conductivity and more effective lithium ion diffusion path. The material shows excellent cycling stability with high reversible specific capacity (69.9% capacity retention, *ca.* 279 mAhg^{-1} after 300 cycles at 1 Ag^{-1} , capacity remains at around 97.4 mAhg^{-1} , 88.5 mAhg^{-1} , 75.5 mAhg^{-1} , 70.4 mAhg^{-1} and 67.2 mAhg^{-1} at current densities of 200 mAg^{-1} , 500 mAg^{-1} , $1\ 000 \text{ mAg}^{-1}$, $1\ 500 \text{ mAg}^{-1}$ and $2\ 000 \text{ mAg}^{-1}$, respectively). In a word, we study the electrochemical performance of Tin dioxide composite in the sodium ion based dual ion battery for the first time and the battery with excellent rate capability and cycling stability.

Keywords Tin dioxide; grapheme; sodium-ion battery; dual-ion battery

1 引 言

锂离子电池在消费电子产品和电动交通工具等领域具有巨大的市场需求^[1-2], 因其具有能量密度高、能量效率高、自放电率低等优点, 得到了极广泛的关注。但锂离子电池仍存在以下问题^[3-5]: (1) 其能量密度仍需要进一步提高, 从而进一步改善电子设备和电动交通工具存在电池重量偏大、电池续航时间短的问题; (2) 制造成本和回收环境压力较大。因此, 使用环境友好和资源丰富的电池材料研制高性能锂离子电池具有重要意义^[6-7]。

进一步对其优化提高锂离子电池能量密度同时选取资源丰富、环境友好的电极材料是目前世界各国科学家努力研究的重要方向^[8-9]。目前研发的新型电池储能体系包括锂-氧气电池、钠离子电池^[10]、燃料电池^[11]、双离子电池^[12]、铝离子电池^[13]等。其中, 双离子电池(如铝-石墨双离子电池、锡(Sn)-石墨双离子电池、石墨-石墨双离子^[14-15]等)是指采用廉价易得且环境友好的石墨为正极, 采用传统锂离子电池负极材料为负极, 以溶有常规锂盐或钠盐的碳酸酯类有机溶液

为电解液构成的电池体系。该电池体系通过电解液中阴离子在石墨正极片层中可逆的插层反应(阴离子插层反应机理)、金属阳离子在负极的合金化或插层反应实现充放电。这种新型的电池体系由廉价易得的天然石墨替代钴酸锂、锰酸锂、三元或磷酸铁锂作为电池的正极材料, 从而大大降低了电池成本和减小了环境压力。同时, 阴离子插层反应电位平台较高, 从而显著提高了电池的工作电压, 进而提升了电池的能量密度。目前研究较多的双离子电池正极材料主要包括层状石墨碳材料和有机金属框架。对负极材料而言, 除了石墨类负极材料^[14], 还包括一些金属氧化物(如钛酸锂、氧化铌、三氧化钨等), 二维层状硫化物^[16]等。本文作者课题组最近报道了廉价金属材料(如铝、锡等)^[12,17]同时作为集流体和负极材料, 不仅可简化双离子电池的电池结构, 还可降低成本, 因此这种负极材料有望实现双离子电池的大规模生产。

钠离子电池^[10,18]因将资源丰富的钠离子取代了锂离子, 在近十几年来吸引了越来越多的注意力^[19-24]。然而, 基于钠离子电解液的双离子电池的研究却非常有限。因为钠离子具有比锂离子更

大的离子半径(钠离子的离子半径为锂离子的 1.4 倍), 这使得钠离子不能可逆地储存于石墨负极的片层中, 从而导致常用于锂离子型双离子电池的石墨负极无法适用于钠离子型双离子电池体系^[23]。在碳材料无法满足应用需求的情况下, 改性的碳材料以及合金化材料, 如磷、锡、碲等具有良好的储钠表现而被广泛研究报道^[19]。基于改性碳材料的钠离子型双离子电池是 Fan 等^[25]首次报道的, 使用由于高分子热解而得的软碳为负极制备的高性能钠离子型双离子电池。这种新型的钠离子型双离子电池表现出高达 103 mAhg^{-1} 的超高放电比容量, 以及高达 3.58 V 的放电平台电压。另外, 该电池在 $200 \sim 2\,000 \text{ mAhg}^{-1}$ 区间中不同的各种电流密度下均表现出优异性能。更值得注意的是, 该电池在 $1\,000 \text{ mAhg}^{-1}$ 的电流密度下, 循环 800 次后, 比容量保持在 54 mAhg^{-1} , 相比于第二次放电容量 (66 mAhg^{-1}), 电池的容量保持率为 81.8%。

在这些合金材料中, 锡因其有合适的电位平台、环境友好、储量丰富等特点, 且每个锡原子都能够和 3.75 个钠结合形成十五钠合四锡 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$) 化合物, 具有 847 mAhg^{-1} 的理论比容量而受到广泛关注^[17]。Sheng 等^[17]以石墨为正极, 以金属锡箔同时为负极和集流体, 以溶解钠离子盐的碳酸酯类为电解液装配了锂离子电池。该钠离子型双离子电池的工作电压为 $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$, 在 2 C (其中 1 C 容量为 100 mAhg^{-1}) 倍率下的比容量为 74 mAhg^{-1} , 并且以该倍率循环 400 次后, 容量保持率为 94%, 库伦效率为 95%。另外, 该电池基于器件在 150 W/kg 功率密度下的能量密度为 144 Wh/kg 。但锡在完全嵌钠后, 体积膨胀达到 $\sim 420\%$, 如此大的体积变化不可避免地使材料内部产生应力, 发生粉化, 最终材料从集流体上脱落, 容量衰减。而解决该问题需要将该材料与具有柔性的导电网络材料复合。另一方面, 钠离子更大的体积和质量决定了其扩散速度比锂

慢。因此, 探寻设计其他类型的负极材料对发展高性能钠离子基双离子电池具有极其重要的作用。

二氧化锡 (SnO_2)^[26-29] 作为一种研究较多的钠离子电池负极材料, 是以转化机理和合金化机理相结合的材料, 具有较高的钠离子存储容量 ($1\,378 \text{ mAhg}^{-1}$)。然而, 二氧化锡负极在合金化过程中经历巨大的体积膨胀, 从而导致其循环稳定性差; 另外, 二氧化锡本身的导电性较差, 造成其倍率性能不佳。因此, 需要将二氧化锡纳米化, 同时与具有导电性的材料复合^[26,30-31], 其中最常用的导电性碳材料是碳纳米管^[32-33]和石墨烯 (Graphene, GF)^[34]。石墨烯^[35]是具有高导电性的二维柔性材料^[36-37], 可用于改善二氧化锡及类似具有较低导电性和充放电过程中反复体积变化的负极材料的倍率性能和循环性能^[38]。

本文首次报道了一种以二氧化锡为负极的基于钠离子电解液 (命名为 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$) 的双离子电池, 使用二氧化锡与石墨烯的复合材料为负极, 膨胀石墨烯 (Expanded Graphene, EG) 为正极。该二氧化锡/石墨烯 (SnO_2/GF) 复合材料是将具有纳米尺寸的二氧化锡均匀地负载到具有高导电性的石墨烯片层的表面。由于负极复合材料中上述两方面的共同作用, 使组装得到的 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池具有优异的循环稳定性, 同时具有非常高的可逆比容量。该 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池为高性能和低成本的新型储能器件提供了新思路。

2 实验

2.1 电极材料的制备

2.1.1 大尺寸氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯根据改进的 Hummer's 方法进行制备。该方法的基本原理是: 首先, 通过强质子酸对石墨进行处理, 把质子酸插入到石墨层间形成石墨插层化合物; 然后, 再利用强氧化剂对石

墨插层化合物进行氧化反应,在单层石墨表面引入羟基、羧基、环氧基和羰基等含氧官能团,这些含氧官能团的存在使得氧化的石墨烯片层之间摆脱稳定的 $\pi-\pi$ 范德华吸引力,彼此分离开,并且稳定存在。具体方法是:(1)称取适量的鳞片石墨和硝酸钠,混合均匀后加入到圆底三口反应瓶,在左侧边和中间分别插入温度计、机械搅拌桨;(2)加入足量浓硫酸,搅拌 20 min 直至固液分散均匀;(3)缓慢加入高锰酸钾粉末,控制反应温度不超过 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,大约 20 min 加完;(4)当温度升至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,开始计时,温度维持在 $60\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h;(5)反应至机械搅拌搅不动时,停止搅拌,倒出反应体系;(6)取出反应后的浆料,准备体积 2 倍量的水;(7)在机械搅拌下,用药匙缓慢把浆料加入到水中,保持烧杯温度小于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌 1 h;(8)待温度降至室温,缓慢加入 30% 过氧化氢溶液,直至没有气泡产生;(9)继续搅拌 1~2 h 后装桶,并高速离心除去水后,得到水系氧化石墨烯溶液,标定待用。

2.1.2 二氧化锡/石墨烯复合材料的制备

首先,将 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (700 mg, 3.1 mmol) 加入乙醇与 2 mg/mL 氧化石墨烯水溶液体积比为 1:1 的均匀混合溶液中(180 mL),搅拌 1 h。然后,在上述溶液中缓慢加入 6 mol/L 的氢氧化钾溶液,检测 pH 值直至 $\text{pH}=7$,继续搅拌 2 h。接着,将混合溶液转移到 100 mL 水热反应釜中,放入 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,保温 12 h。冷却至室温后将水热后的黑色产物用蒸馏水多次洗涤,

随后冷冻干燥。最后,将干燥后得到的黑色粉末产物置于管式炉中,在氢气/氩气(5:95, v/v)气氛下以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 h 得到最终产物,即为 SnO_2/GF 复合材料,如图 1 所示。

2.2 电极材料的组装及测试

2.2.1 钠离子半电池的组装

首先,分别将 80 wt% 的 SnO_2/GF 与 10 wt% 的导电添加剂 Super P 以及 10 wt% 的聚偏氟乙烯(5 wt% 的 N-甲基吡咯烷酮分散液)在研钵中研磨混合成均匀的浆料,并将浆料涂布在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的铜箔上。然后,将涂布了电极浆料的铜箔先在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 3 h 再转移至真空烘箱中 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h 以完全除去溶剂。接着,将充分干燥的电极片用模切刀裁成直径为 12 mm 圆形电极片(每个电极片的负载质量约 2.25 mg)。最后,将电极片用精密天平称重并充分干燥后再转移到手套箱中,按照金属钠箔为对电极、玻璃纤维为隔膜、制备的 SnO_2/GF 电极片为工作电极的顺序组装纽扣电池。采用 1 mol/L 的六氟磷酸钠/(碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯=1:1:1)为钠离子电池电解液,并且加入~10% 钠型 4A 分子筛充分去除电解液中的水分。电池壳为 2016 扣式不锈钢模拟电池,采用 $80\sim 100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 压强对纽扣电池封口,室温陈化 12 h 后进行电池的电化学测试。

2.2.2 基于钠离子电解液的双离子电池的组装

首先,分别将 80 wt% 的膨胀石墨与 10 wt% 的导电添加剂 Super P 以及 10 wt% 的聚偏氟乙烯

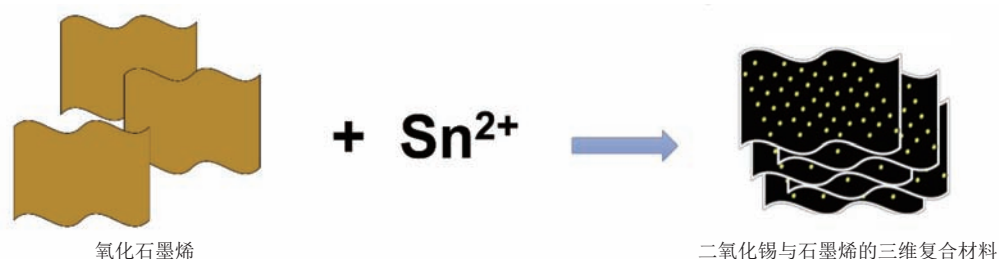


图 1 二氧化锡/石墨烯复合材料的制备方法

Fig. 1 Schematic of the fabrication of the SnO_2/GF composite

(5 wt% 的 N-甲基吡咯烷酮分散液) 在研钵中研磨混合成均匀的浆料, 并将浆料涂布在 16 μm 厚度的铝箔上。然后, 将涂布了电极浆料的铝箔先在 80 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥 3 h 再转移至真空烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h 以完全除去溶剂。接着, 将充分干燥的电极片用模切刀裁成直径为 10 mm 的圆形电极片 (每个电极片的负载质量约 1.20 mg)。最后, 将电极片用精密天平称重并充分干燥后再转移到手套箱中, 按照 SnO_2/GF 为负极、玻璃纤维为隔膜、EG 电极片为正电极的顺序组装纽扣电池。用前述 1 mol/L 六氟磷酸钠/(碳酸乙烯酯: 碳酸二乙酯: 碳酸甲乙酯=1:1:1) 为双离子电池电解液, 并且加入 $\sim 10\%$ 4A 分子筛充分去除电解液中的水分。电池壳为 2016 扣式不锈钢模拟电池, 采用 80~100 kg/cm^2 压强对纽扣电池封口, 室温陈化 12 h 后进行电池的电化学测试。其

中, 手套箱的典型环境为: 氧气浓度 ≤ 1 ppm; 水浓度 ≤ 1 ppm。

2.2.3 钠离子电池和双离子电池的电化学测试

所有的电化学测试都是在室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 条件下进行测试。采用武汉蓝电 CT2001A 测试系统进行恒电流测试和循环测试, 瑞士万通 Autolab 测试循环伏安和交流阻抗测试。负极材料的测试电压范围为 0.01~3 V, 钠离子型双离子电池的电压范围为 0.01~3.5 V。

3 二氧化锡/石墨烯复合材料的形貌和结构表征

3.1 二氧化锡/石墨烯复合材料的形貌表征

本文通过简单的溶剂热和高温热退火的方法分别制备了 SnO_2/GF 复合材料并采用扫描电子显

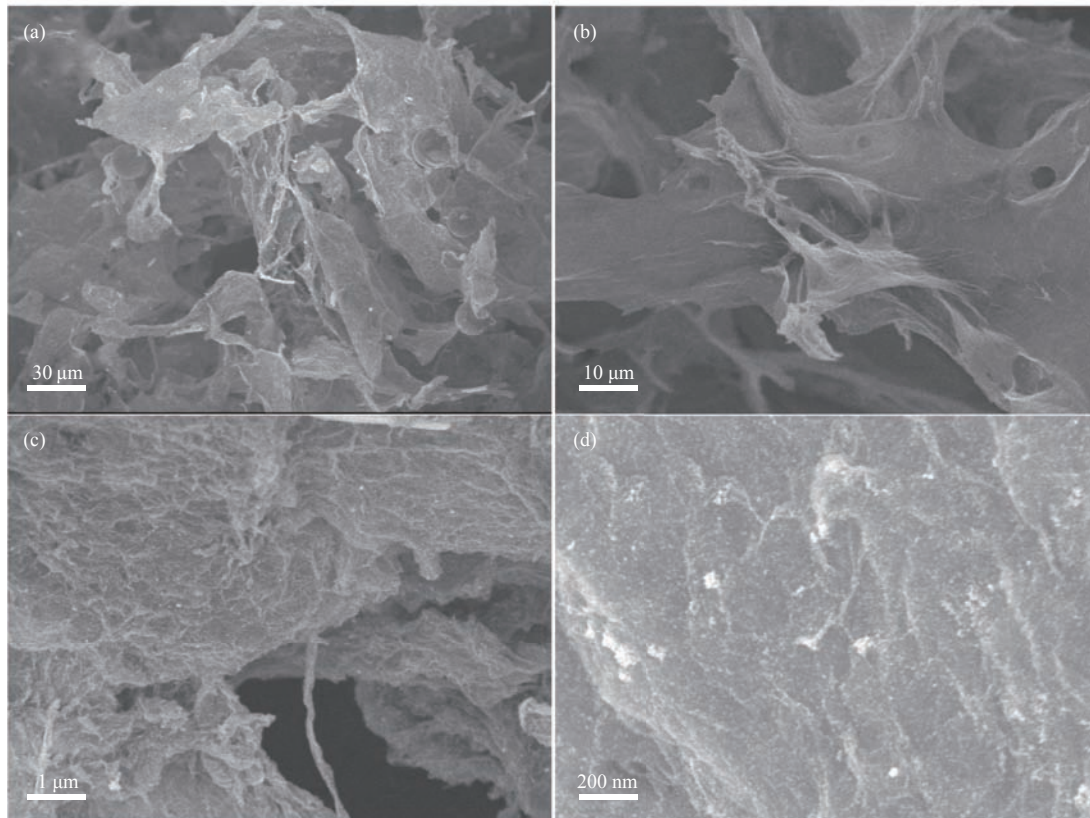


图 2 SnO_2/GF 复合材料在不同放大倍数下的电子显微镜图

Fig. 2 Scanning electron microscopy images of SnO_2/GF composite

显微镜 (SEM) 对其形貌进行了表征 (图 2)。在低放大倍数的扫描电镜下观察材料发现, SnO_2/GF 复合材料由相互交联的结构形成。二氧化锡/三维石墨烯宏观体材料的组成单元为卷曲的、堆叠或收缩的石墨烯和 SnO_2 的复合折叠结构。进一步放大观察, SnO_2/GF 三维结构的孔壁呈现明显的折叠。

如图 2(a) 和 (b) 所示, SnO_2/GF 材料是由三维结构的多孔材料构成, 三维结构的孔壁是由相互交联的负载 SnO_2 纳米颗粒石墨烯组成, 其中石墨烯因其自身无序堆叠而形成多孔结构。如图 2(c)

所示, 石墨烯之间相互交联、相互堆积, 进一步放大可以看到二氧化锡纳米颗粒均匀地附着在石墨烯表面。这种结构显示了 SnO_2/GF 是三维相互交联宏观的石墨烯结构, 其中石墨烯是构筑单元并通过水热过程中原料氧化石墨烯上的含氧官能团发生反应生成的共价键交联成一整体。与此同时, 二价的锡离子还原氧化石墨烯并且粘附其上形成复合材料。

SnO_2/GF 材料元素分布图和能谱分析如图 3 所示。根据图中各元素的分布, 并结合能谱分析结果可知: (1) SnO_2/GF 复合材料中仅含有锡

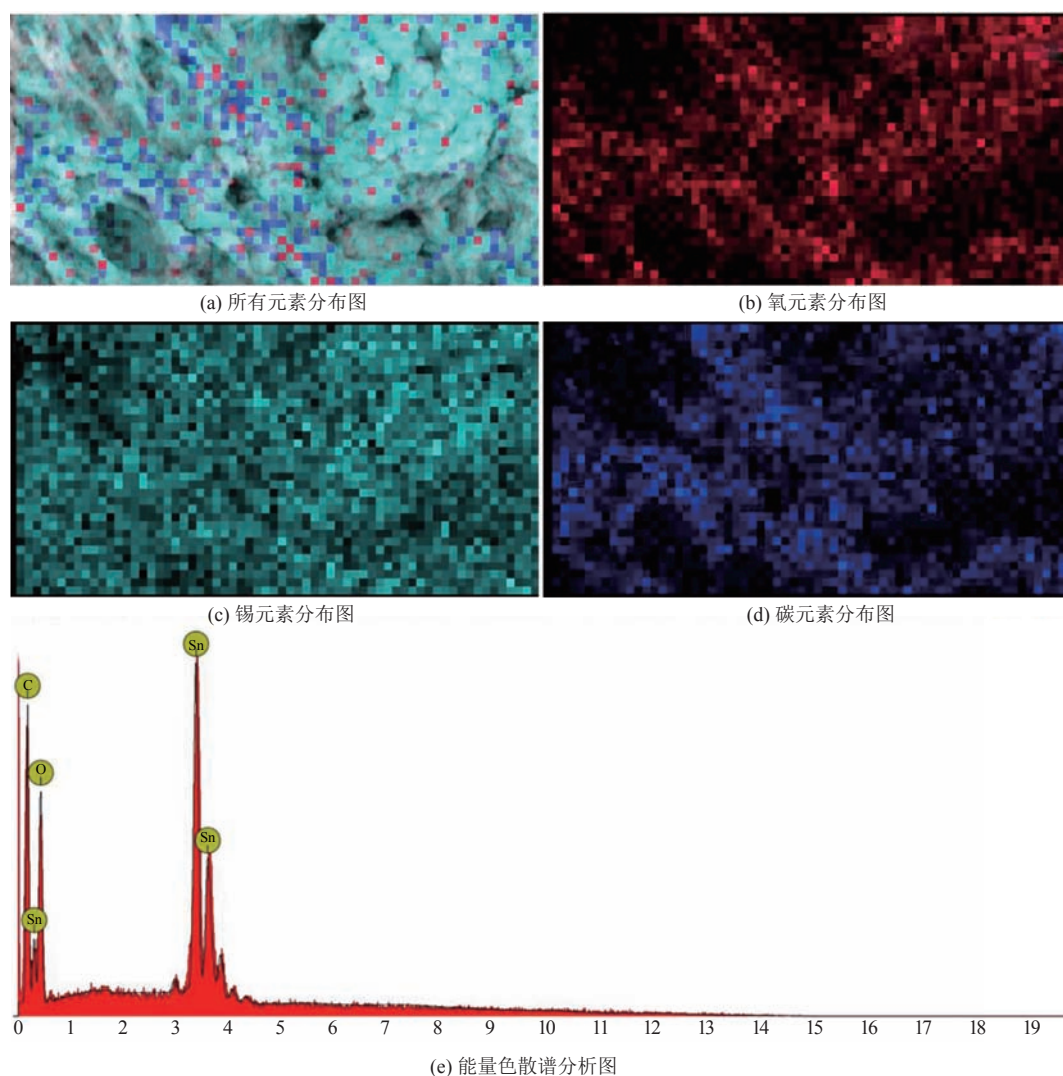


图 3 复合材料的元素分布图及能量色散谱分析图

Fig. 3 Element mapping and energy dispersive spectroscopy analysis of SnO_2/GF composite

元素、氧元素和碳元素, 没有其他的杂质元素存在, 证明所得复合材料纯度非常高; (2) SnO_2/GF 复合材料中锡元素、氧元素和碳元素的分布非常均匀, 证明 SnO_2/GF 复合材料中二氧化锡与石墨烯是均匀复合的。

3.2 二氧化锡/石墨烯复合材料的热重分析及 X 射线衍射表征

为测定 SnO_2/GF 复合材料中 SnO_2 活性物质的含量, 特对复合材料进行了热重测试。测试温度范围为室温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试气氛为空气。从图 4(a) 可算出 SnO_2/GF 复合材料中 SnO_2 活性物质的含量为 $67.0\text{ wt}\%$ 。材料的晶体结构、晶粒大小可以通过 X 射线衍射 (XRD) 进行结构表征, 如图 4(b) 所示。GF 仅出现一个峰强极其微弱并且较宽的位于 20° 左右的包峰 ((002) 峰)。这与石墨在 26.3° 附近尖锐的

(002) 峰明显不同, 说明在 GF 中, 几乎不存在或只有非常弱的石墨烯片层的堆叠发生。纯 SnO_2 的衍射峰与标准卡片中的四角金红石结构 SnO_2 (JCPDS no.41-1445) 衍射峰完全吻合, 其峰形较尖锐并且无其他杂质衍射峰存在, 表明所制备的 SnO_2 纯度较高并且结晶度较好。同样地, SnO_2/GF 复合材料中 SnO_2 也具有较好结晶度和较高纯度。但与纯 SnO_2 衍射峰相比, SnO_2/GF 复合材料的衍射峰明显较宽, 说明与 GF 复合的 SnO_2 纳米颗粒尺寸比纯 SnO_2 纳米颗粒小。通过 X 射线光电电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectra, XPS) 可测试材料的元素组成, 图 4(c) 给出了 SnO_2/GF 的 XPS 全谱, 可以明显看出 SnO_2/GF 样品由碳 (C)、氧 (O)、锡 (Sn) 三种元素组成。图 4(d) 给出了 SnO_2/GF 样品的 Sn 3d 高分辨 XPS 光谱。其中, 487.2 eV 和 495.6 eV 的两个峰分别代表

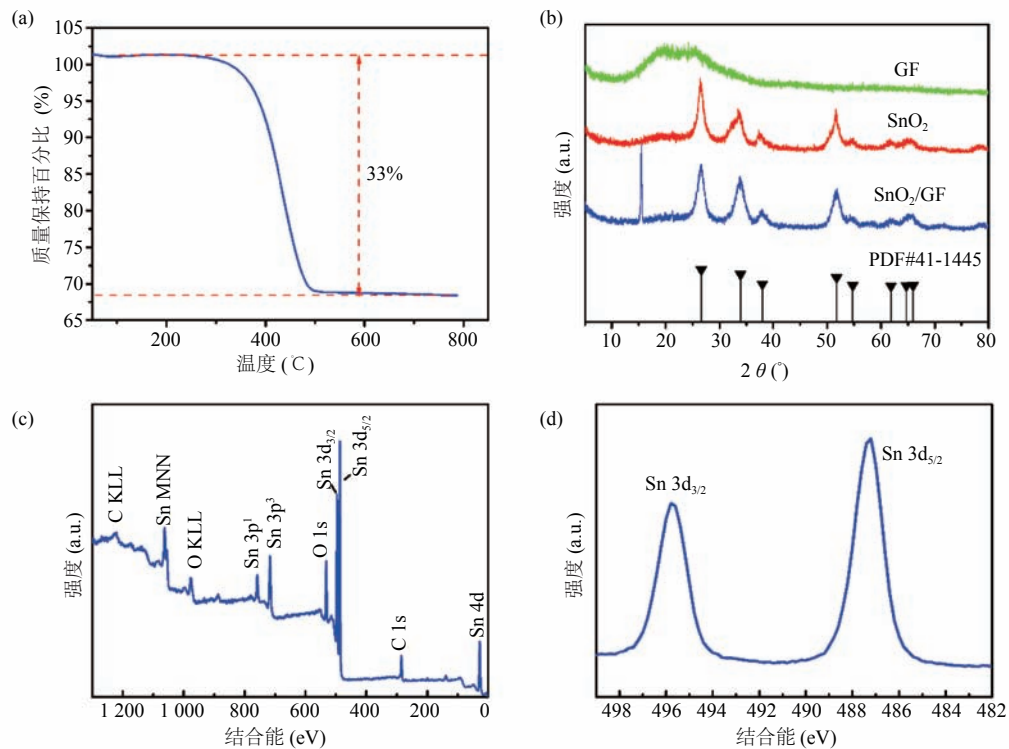


图 4 (a) SnO_2/GF 的热重分析; (b) X-射线衍射图; (c) SnO_2/GF 的 X 射线光电电子能谱全谱; (d) SnO_2/GF 中 Sn 的 X 射线光电电子能谱 3d 精细谱图

Fig. 4 (a) Thermogravimetric analysis; (b) X-ray diffraction patterns of SnO_2 nanoparticle, GF and SnO_2/GF ; (c) X-ray photoelectron spectra (XPS) survey scan of SnO_2/GF ; (d) XPS Sn 3d spectrum of SnO_2/GF

SnO_2 中 Sn 元素的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 自旋, 是 Sn 的特征峰。

4 二氧化锡/石墨烯复合材料的电化学性能测试

4.1 二氧化锡/石墨烯复合材料的钠离子电池半电池测试

SnO_2 的储钠机理包括转化机理和合金化机理。首先, 二氧化锡与钠离子发生转化反应, 生成锡金属和氧化钠; 然后, 锡金属进一步与钠离子反应生成锡钠合金 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$)。通过计算得到二氧化锡的理论储钠容量为 $1\,378\text{ mAhg}^{-1}$ 。

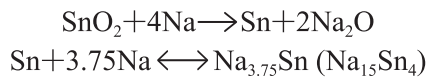


图 5(a) 为 SnO_2/GF 在不同电流密度下的倍率性能曲线, 可以看出, SnO_2/GF 在 $0.1\sim 10\text{ Ag}^{-1}$ 电流密度下均具有较高的比容量同时呈现出优异的倍率性能。在 0.1 Ag^{-1} 、 0.2 Ag^{-1} 、 0.5 Ag^{-1} 、 1 Ag^{-1} 、 2 Ag^{-1} 、 5 Ag^{-1} 和 10 Ag^{-1} 电流密度下的比容量分别为 698.3 mAhg^{-1} 、 548.7 mAhg^{-1} 、 432.1 mAhg^{-1} 、 329.5 mAhg^{-1} 、 184.6 mAhg^{-1} 、 129.5 mAhg^{-1} 和 62.1 mAhg^{-1} 。 SnO_2/GF 在高电流密度下仍有较高的容量保持, 这表明 SnO_2/GF 中导电的石墨烯骨架极大地提高了充放电过程中的电子迁移速率, 从而使其具有优异的倍率性能。首次充电容量为 $1\,255.6\text{ mAhg}^{-1}$ 、首次放电容量为 731.4 mAhg^{-1} , 由此得到的首次库伦效率为 58.25% (比容量是基于 SnO_2/GF 复合材料的总质量计算)。其中, 首次充电容量接近 SnO_2/GF 样品的

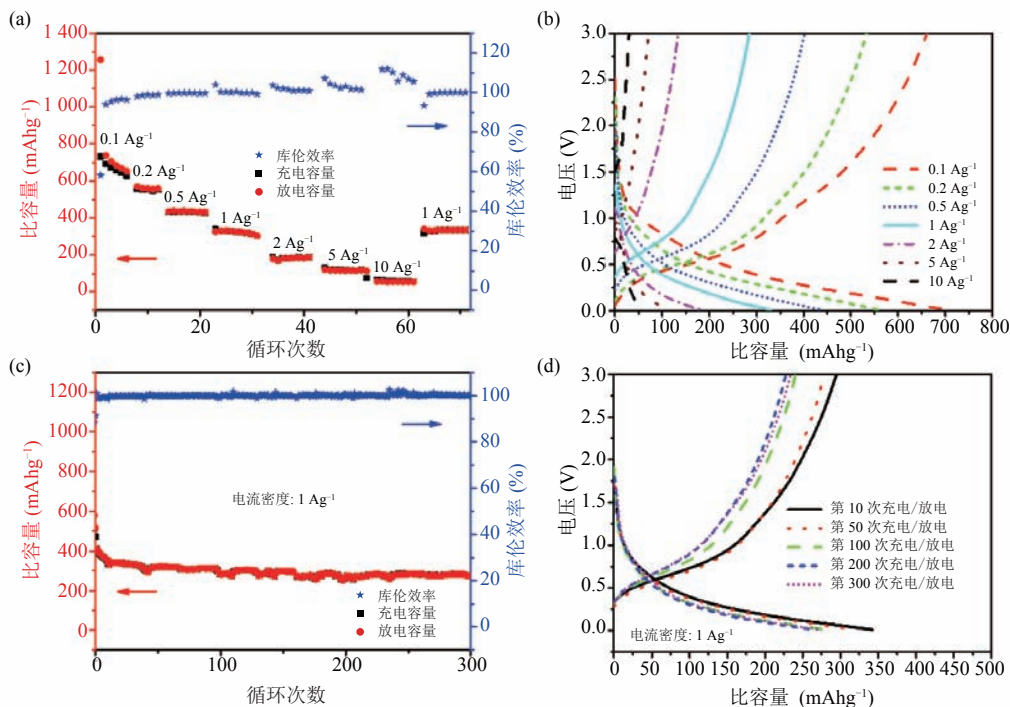


图 5 (a) SnO_2/GF 在不同倍率下的充放电容量及对应的库伦效率; (b) SnO_2/GF 在不同倍率下的充放电曲线; (c) SnO_2/GF 在 1 Ag^{-1} 倍率下充放电 300 次的长循环图; (d) SnO_2/GF 在 1 Ag^{-1} 倍率下在不同循环圈数的充放电曲线图
 Fig. 5 (a) Charge/discharge capacities and corresponding Coulombic efficiencies of the SnO_2/GF at various current rates; (b) charge-discharge curves of the SnO_2/GF at various current rates from 0.1 Ag^{-1} to 10 Ag^{-1} ; (c) long-term cycling stability of the SnO_2/GF at 1 Ag^{-1} for 300 cycles; (d) charge-discharge curves of the SnO_2/GF at different cycles

理论比容量值(理论值根据公式计算: SnO_2/GF 样品的理论比容量 = SnO_2 的理论比容量 $\times \text{SnO}_2$ 的百分比质量 + 石墨烯的理论比容量 \times 石墨烯的百分比质量 = $667 \times 0.67 + 744 \times 0.33 = 1\ 168.8 \text{ mAhg}^{-1}$), 展现了其优异的电化学储锂性能。首次充电 41.75% 的不可逆比容量可能源于样品表面固体电解质膜的形成。虽然首圈可逆容量略低, 但在之后的循环中比容量保持稳定, 并且在第二、三个充放电循环中, 库伦效率均大于 96%, 体现了 SnO_2/GF 复合材料较好的电化学性能。

SnO_2/GF 不仅具有良好的倍率性能, 更重要的是其呈现出优异的循环性能。图 5(c) 为 GF 、 SnO_2 和 SnO_2/GF 在 1 Ag^{-1} 电流密度下的循环性能曲线。注意, 电池在 1 Ag^{-1} 电流密度下循环前, 电池需先进行电化学活化预处理(预处理条件: 0.1 Ag^{-1} 电流密度下循环两次, 继而在 0.5 Ag^{-1} 电流密度下循环两次)。由图可以明显看出, 对于纯 SnO_2 电极, 在 1 Ag^{-1} 电流密度下, 其比容量从最初的 471 mAhg^{-1} 迅速衰减到第 2 次循环时的 $\sim 400 \text{ mAhg}^{-1}$; 300 次循环后, 容量为 281.8 mAhg^{-1} , 容量保持率为 70.61%。为进一步验证其优异的循环性能, 特将 SnO_2/GF 负极材料在 1 Ag^{-1} 电流密度下循环的第 10、50、100、200、300 次的充放电曲线作图。由图 5(d) 可知, SnO_2/GF 负极材料的第 10、50、100、200、300 次的充放电曲线几乎重叠, 进一步证明了 SnO_2/GF 优异的循环稳定性。

4.2 二氧化锡/石墨烯复合材料的双离子电池性能测试

从如上小节半电池的测试性能可知, 该 SnO_2/GF 材料具有优异的储钠性能。因此, 本文将上述 SnO_2/GF 材料为负极, 膨胀石墨为正极, 1 mol/L 六氟磷酸钠/(碳酸乙烯酯: 碳酸二乙酯: 碳酸甲乙酯 = 1: 1: 1) 为双离子电池电解液在手套箱中装配了钠离子型双离子电池 ($\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$) 并测试其电化学性能。该电池的反应机理是: 在充电

过程中, PF_6^- 阴离子插层到膨胀石墨的片层中间, Na^+ 与二氧化锡发生转化、合金化反应放电过程中 PF_6^- 阴离子从膨胀石墨中脱嵌出来; 同时, Na^+ 通过去合金化以及转化反应从负极中脱离出来。电化学性能的一个重要指标是电池的倍率性能, 图 6(a) 和 (b) 是 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 电池在电压范围为 $0.01 \sim 3.5 \text{ V}$ 的倍率性能图: 当电流密度从 $2\ 000 \text{ mA g}^{-1}$ 依次降低至 $1\ 500 \text{ mA g}^{-1}$ 、 $1\ 000 \text{ mA g}^{-1}$ 、 500 mA g^{-1} 和 200 mA g^{-1} 时, 电池分别获得 97.4 mAhg^{-1} 、 88.5 mAhg^{-1} 、 75.5 mAhg^{-1} 、 70.4 mAhg^{-1} 和 67.2 mAhg^{-1} 的容量表现, 证明电池具有优异的倍率性能。该电池出色的倍率性能表现可能与以下几个因素息息相关: (1) 负极材料中, 石墨烯为快速的电子转移提供通道, 同时超小的二氧化锡尺寸使得钠离子在二氧化锡内的扩散距离大大缩短, 另外 SnO_2/GF 特殊的纳米结构使得电解液可以很大面积地与二氧化锡颗粒接触, 有助于钠离子的电解液与二氧化锡之间交换; (2) 以石墨烯层数大大减少的膨胀石墨为正极, 替代了传统双离子电池的普通石墨正极, 从而大大提高阴离子的插层速度。另外, $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 在不同电流密度下的充放电曲线表明电池具有较小的电化学极化。图 6(c) 为 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 在 200 mA g^{-1} 时的充放电比容量-循环性能以及库伦效率曲线。从图 6(c) 可以看出, 电池的初始放电容量为 97.4 mAhg^{-1} , 随着循环的进行, 电池的容量在前 10 次下降迅速, 在第 10 次的放电容量为 76.0 mAhg^{-1} , 容量的快速衰减可能是表面不稳定固体电解质膜的形成导致的。经过 300 次循环后, 放电容量为 70.6 mAhg^{-1} , 相比第一次的放电容量, 其容量保持率为 72.5%; 相比第 10 次的放电容量, 其容量保持率为 92.9%。从第 11 次循环开始, 每次的容量损失仅为 0.024 5%。这表明电池具有优异的循环性能。

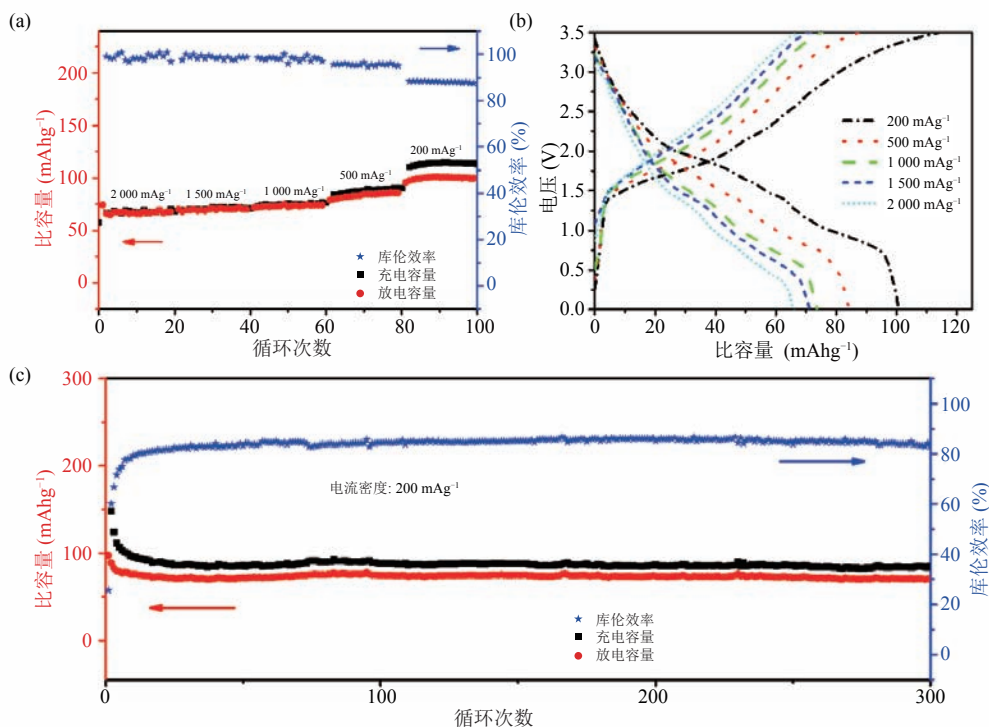


图 6 (a) $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池在不同倍率下的充放电容量及对应的库伦效率; (b) $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池在 $200\sim 2000\text{ mA g}^{-1}$ 不同倍率下的充放电曲线; (c) $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池在 200 mA g^{-1} 倍率下循环 300 次的长循环图

Fig. 6 (a) charge/discharge capacities and corresponding Coulombic efficiencies of the $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ dual-ion battery at various current rates; (b) charge-discharge curves of the $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ dual-ion battery at various current rates from 200 mA g^{-1} to 2000 mA g^{-1} ; (c) long-term cycling stability of the $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ at 200 mA g^{-1} for 300 cycles

5 讨论分析

本文制备得到的 SnO_2/GF 材料, 由于是将二氧化锡纳米粒子负载在石墨烯的三维网络上, 其本身具有优异的循环 (300 次循环, 69.9%) 和较高的比容量 (0.1 Ag^{-1} 电流密度下的比容量为 698.3 mAhg^{-1}), 而已发表文献中报道的类似材料的循环次数较少, 一般不超过 200 次, 并且比容量较低。如 Su 等^[29]发表在 *Physical Chemistry Chemical Physics* 上的封面文章, 其报道的最高比容量仅为 540 mAhg^{-1} , 循环次数仅为 100 次, 可见本工作合成的 SnO_2/GF 材料具有较为优异的电化学性能。

目前基于钠离子电解液的双离子电池研究较

少, 同时, 本文中组装得到的 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池在循环性能和比容量方面与目前发表的高档次文章中报道的电化学性能相当或者更为优异。Sheng 等^[17]发表在著名期刊——先进能源材料 (*Advanced Energy Materials*) 上的以金属 Sn 为负极、EG 为正极组装的双离子电池中, 其比容量仅为 74 mAhg^{-1} ; 而本工作中电池的比容量可达到 97.4 mAhg^{-1} 。Zhu 等^[16]发表在国际期刊 *Small* 上的以二硫化钼复合材料为负极、EG 为正极组装的双离子电池, 其比容量仅为 65 mAhg^{-1} , 循环次数仅为 200 次; 而本工作中比容量为 97.4 mAhg^{-1} , 循环次数为 300 次。可见本工作报道的电池循环性能和比容量等处于较高水平, 具有一定的优势。

但本工作也存在一定的不足, 主要表现

在以下几个方面: (1) $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池电化学窗口较窄, 放电电压较低, 这与负极 SnO_2/GF 复合材料对钠离子的充放电电位较高有关; (2) $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池的库伦效率较低, 故会影响实际使用中能量效率, 这可能与所使用的电解液成分、负极的结构稳定性以及与正极的匹配相关。低库伦效率来源于电解液的分解, 开发高电压电解液是提升电池库伦效率的必由之路。高电压电解液主要从溶剂和添加剂两方面入手: 溶剂方面, 需要选择一些氧化电位较高且电化学窗口较宽的溶剂(如砷类、腈类及氟代溶剂); 电解液添加剂方面, 需要选择加入起保护正极作用的正极成膜添加剂, 如硼类添加剂、有机磷类添加剂、碳酸酯类添加剂、含硫添加剂、离子液体添加剂等, 可以在正极材料的表面成膜, 从而阻止电解液与电极材料的副反应。(3) $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池的容量虽然高, 但前几次循环的容量衰减较快, 这可能与材料本身的结构稳定性相关。后续工作中, 可以通过进一步优化材料的结构性能, 同时探索双离子电池电解液的组成成分以及正负极的质量容量匹配, 从而得到表现更优异的双离子电池。

6 结 论

本文首次研究了金属氧化物在钠基双离子电池的电化学性能, 并得到了优异的循环性能和倍率性能。首先, 通过原位水热合成制备得到了二氧化锡纳米粒子负载于石墨烯三维网络表面的复合材料, 并且通过扫描电镜、X-电子射线衍射、热重分析、X-光电子能谱等表征了该材料的形貌和结构。然后, 将材料组装半电池, 研究了二氧化锡/三维石墨烯复合材料的电化学性能。其中, 通过纳米二氧化锡与石墨烯复合: 一方面, 石墨烯可以提高二氧化锡材料的导电性, 从而提升材料的倍率性能; 另一方面, 柔性多孔的石墨

烯可以容纳二氧化锡在脱出和嵌入钠离子过程中的体积膨胀, 从而提升其循环性能。 SnO_2/GF 材料具有优异的倍率性能和循环稳定性, 同时具有非常高的可逆比容量: 在 1 Ag^{-1} 电流密度下, 循环 300 次时, 比容量约为 279 mAhg^{-1} , 容量保持率为 69.9%; 在 5 Ag^{-1} 大电流密度下, 其比容量为 118 mAhg^{-1} 。最后, 组装得到基于钠离子电解液的 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 双离子电池, 其负极材料为石墨烯与二氧化锡的复合材料, 正极材料为膨胀石墨烯。该电池表现出优异的循环稳定性, 同时具有非常高的可逆比容量: 在 200 mAhg^{-1} 电流密度下, 循环 300 次时, 比容量约为 70.6 mAhg^{-1} , 容量保持率为 72.5%; 同时表现出优异的倍率性能: 在 200 mAhg^{-1} 、 500 mAhg^{-1} 、 $1\ 000 \text{ mAhg}^{-1}$ 、 $1\ 500 \text{ mAhg}^{-1}$ 和 $2\ 000 \text{ mAhg}^{-1}$ 电流密度下的比容量分别为 97.4 mAhg^{-1} 、 88.5 mAhg^{-1} 、 75.5 mAhg^{-1} 、 70.4 mAhg^{-1} 和 67.2 mAhg^{-1} 。该 $\text{SnO}_2/\text{GF}/\text{EG}$ 钠离子型双离子电池为高性能和低成本的新型储能器件提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] Obrovac MN, Chevrier VL. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11444-11502.
- [2] Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4271-4301.
- [3] Ambrosi A, Chua CK, Bonanni A, et al. Electrochemistry of graphene and related materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(14): 7150-7188.
- [4] Mahmood N, Tang T, Hou Y. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries: progress, challenge and perspective [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600374.
- [5] Ji L, Meduri P, Agubra V, et al. Graphene-based nanocomposites for energy storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(16): 1502159.
- [6] Pramudita J, Sehwat D, Goonetilleke D, et al. An initial review of the status of electrode materials

- for potassium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(24): 1602911.
- [7] Lin MC, Gong M, Lu B, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery [J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 325-328.
- [8] Muench S, Wild A, Friebe C, et al. Polymer-based organic batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(16): 9438-9484.
- [9] Gao XP, Yang HX. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries [J]. *Energy Environment Science*, 2010, 3(2): 174-189.
- [10] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [11] Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [12] Zhang X, Tang Y, Zhang F, et al. A novel aluminum-graphite dual-ion battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(11): 1502588.
- [13] Elia GA, Marquardt K, Hoeppe K, et al. An overview and future perspectives of aluminum batteries [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7564-7579.
- [14] Read JA, Cresce AV, Ervin MH, et al. Dual-graphite chemistry enabled by a high voltage electrolyte [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 617-620.
- [15] Rothermel S, Meister P, Schmuelling G, et al. Dual-graphite cells based on the reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions from an ionic liquid electrolyte [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3412-3423.
- [16] Zhu H, Zhang F, Li J, et al. Penne-like MoS₂/carbon nanocomposite as anode for sodium-ion-based dual-ion battery [J]. *Small*, 2018, 14(13): e1703951.
- [17] Sheng M, Zhang F, Ji B, et al. A novel tin-graphite dual-ion battery based on sodium-ion electrolyte with high energy density [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016: 1601963.
- [18] Cui J, Yao S, Kim JK. Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 7: 64-114.
- [19] Liu Y, Liu Q, Zhang A, et al. Room-temperature pressure synthesis of layered black phosphorus-graphene composite for sodium-ion battery anodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8323-8329.
- [20] Kim SW, Seo DH, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 710-721.
- [21] You Y, Manthiram A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(2): 1701785.
- [22] Slater MD, Kim D, Lee E, et al. Sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 947-958.
- [23] Chen L, Fiore M, Wang JE, et al. Readiness level of sodium-ion battery technology: a materials review [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2018, 2(3): 1700153.
- [24] Yao S, Cui J, Lu Z, et al. Unveiling the unique phase transformation behavior and sodiation kinetics of 1D Van Der Waals Sb₂S₃ anodes for sodium ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1602149.
- [25] Fan L, Liu Q, Chen SH, et al. Soft carbon as anode for high-performance sodium-based dual ion full battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(14): 1602778.
- [26] Su D, Ahn HJ, Wang G. SnO₂@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(30): 3131-3133.
- [27] Wang YX, Lim YG, Park MS, et al. Ultrafine SnO₂ nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(2): 529-534.
- [28] Liu Y, Fang X, Ge M, et al. SnO₂ coated carbon cloth with surface modification as Na-ion battery anode [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 399-407.
- [29] Su D, Wang C, Ahn H, et al. Octahedral tin dioxide

- nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(30): 12543-12550.
- [30] Dursun B, Sar T, Ata A, et al. Pyrolyzed bacterial cellulose-supported SnO₂ nanocomposites as high-capacity anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Cellulose*, 2016, 23(4): 2597-2607.
- [31] Liu Z, Song T, Kim JH, et al. Partially reduced SnO₂ nanoparticles anchored on carbon nanofibers for high performance sodium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 72: 91-95.
- [32] Cui J, Yao S, Huang JQ, et al. Sb-doped SnO₂/graphene-CNT aerogels for high performance Li-ion and Na-ion battery anodes [J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 9: 85-95.
- [33] Cui J, Xu ZL, Yao S, et al. Enhanced conversion reaction kinetics in low crystallinity SnO₂/CNT anodes for Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10964-10973.
- [34] Cui J, Yao S, Lu Z, et al. Revealing pseudo-capacitive mechanisms of metal dichalcogenide SnS₂/graphene-CNT aerogels for high-energy Na hybrid capacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702488.
- [35] Wu Y, Yi N, Huang L, et al. Three-dimensionally bonded spongy graphene material with super compressive elasticity and near-zero Poisson's ratio [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6141.
- [36] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [37] Novoselov KS, Falko VI, Colombo L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [38] Zhang M, Sun Z, Zhang T, et al. Excellent cycling stability with high SnO₂ loading on a three-dimensional graphene network for lithium ion batteries [J]. *Carbon*, 2016, 102: 32-38.