

三维 SnO₂/C/rGO 复合纤维膜电极制备及储锂性能

杨震宇,魏海燕

(南昌大学 化学学院,南昌 330031)

摘要:三维(3D)纳米纤维复合膜电极结构设计,避免了电极片制备过程中导电剂、黏结剂的添加,增强了电解液的浸润能力,对改善锂离子电池容量及倍率性能具有重要的价值和意义.采用同步静电纺丝和静电喷雾技术,结合氩气煅烧技术,制备了 3D 网络结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维薄膜电极.这种由一维(1D)SnO₂/C 纳米线组合二维(2D)石墨片构成 3D 纳米复合纤维薄膜电极,一方面通过碳纤维连续包覆 SnO₂ 颗粒,有利于缓解 SnO₂ 充放电过程中剧烈的体积变化,增强其稳定性;另一方面通过碳纤维与二维石墨烯复合构成 3D 网络结构,有利于改善纤维膜电极的导电性,进而提高其倍率性能.研究表明,制备的 SnO₂/C/rGO 复合纤维膜电极展示了其优良的放电容量、倍率性能及循环稳定性.于电流密度为 0.4、0.8、1.6、2.4 和 4 A·g⁻¹ 时,10 次循环后放电容量分别达到 797、659、626、534 和 468 mAh·g⁻¹,且当电流密度回落至 0.4 A·g⁻¹ 时放电容量可恢复到 709 mAh·g⁻¹;4 A·g⁻¹ 充放电 540 次电极容量仍可达 457 mAh·g⁻¹,库伦效率接近 100%.

关键词:同步静电纺丝和静电喷雾技术;SnO₂/C/rGO;纳米纤维复合膜;电极

中图分类号:O646

文献标志码:A

锂离子电池(LIBs)表现出了许多突出应用方面的发展优势,比如能量密度高、长循环表现良好、环境友好等,还被广泛应用于各种便携式电子设备.便携式电源的成功应用,推动着锂离子电池成为电动汽车动力电源及大型储能电站的备选方案.随着社会的发展和技术的不断进步,人们对锂离子电池的能量密度和功率密度有着越来越高的期待和要求^[1-3].为了适应锂离子电池在电动汽车上的应用,世界各国都投入了巨大的财力物力研发新一代大容量高功率动力锂离子电池.在我国,国务院《“十三五”战略性新兴产业发展规划》及工信部《工业强基专项行动》也对动力电池行业提出了高要求,并设置了明确的能量密度增强计划,如 2025 年能量密度达标 400 Wh·kg⁻¹,2030 年实现能量密度 500 Wh·kg⁻¹ 等.目前,商品化石墨负极(372 mAh·g⁻¹,LiC₆)越来越不能满足锂离子电池高能量密度的要求,一些具有高理论比容量的电极材料如硅基材料、金属氧化物材料(FeO,CoO,MnO,NiO 等)引起了人们的广泛关注,而且人们在纳米化、碳掺杂和结构优化等方面做了深入的探索与研究^[4-8].二氧化锡(SnO₂)等锡基材料由于具有高理论比容量(782 mAh·g⁻¹,Li_{4.4}Sn),也显示了良好的应用前景.目前,锡基负极材料投入使用首要障碍是锡锂两相共存转化过程中,表现出与硅基材料相同的体积膨胀问题,导致活性材料团聚及电极的结构崩塌,容量衰减失效.为此,研究者进行了一些探索^[9-12],包括调控材料形貌维持 SnO₂ 颗粒有序化排列、增大比表面积等提升电解液中锂离子浸润率和锂离子传输效率,从而加大储锂位点百分数;材料纳米化处理可减缓充放电过程中形貌的改变,减小体积变化带来的诸多不利影响;引入其他材料对 SnO₂ 进行复合提升其导电性的同时提供缓冲空间以增加复合材料的稳定性.本文采用同步静电纺丝和静电喷雾技术制备 3D 网络结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维薄膜电极,期望通过一维 SnO₂/C 纳米线组合二维石墨片制备复合膜电极结构设计,缓解 SnO₂ 充放电过程中剧烈的体积变化,增强其稳定性,改善其膜电极的导电性^[13-15].同时这种可扩展的制备复合纤维膜电极的方法,能够避免电极片制备过程中导电剂、黏结剂的添加,增强电解液的浸润能力,对改善锂离子电池容量及倍

收稿日期:2019-01-25;修回日期:2019-03-18.

基金项目:国家自然科学基金(21863006;21263016);江西省重点研发项目(2012BBE50022).

作者简介(通信作者):杨震宇(1974-),男,河南淮滨人,南昌大学教授,赣江特聘教授,博士生导师,研究方向为电化学与胶体化学,E-mail:zyyang@ncu.edu.cn.

率性能具有重要的价值和意义.

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯(GO)的制备

利用剥离石墨片的方法制备 GO.实验所用药品浓硫酸、浓磷酸、高锰酸钾均为分析纯,石墨粉为国药,尺寸 200 目.称取 1 g 石墨粉于 250 mL 圆底烧瓶中,再分别小心地倾入 30 mL 磷酸和 120 mL 浓硫酸,搅拌均匀.0.5 h 后,少量多次缓慢地加入称量好的高锰酸钾(6 g),谨慎观察反应剧烈程度,待反应完成便再次加入药品,控制加入高锰酸钾的加入时间大于 1 h,维持反应温和进行,控制反应温度.油浴控制温度 50 °C,反应 12 h.反应完成后,发现溶液颜色由深紫色变成绿豆沙色.在冰浴条件下加入稀释后的过氧化氢溶液,少量多次,直至溶液颜色由豆沙色变为金黄色,且无气泡产生,说明多余的高锰酸钾被完全中和.加入大量去离子水中中和,静置,倾去上层清液,重复几次,至无法分层.离心洗涤至中性,便制备出 GO.将 GO 加入适量的乙醇配成混合液,用于后面的静电喷雾.

1.2 3D 结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维膜制备

药品 SnCl₂ · 2H₂O,聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w = 1\ 300\ 000$),N-N-二甲基甲酰胺(DMF)均产自国药(分析纯).称取一定质量(0.50 g, 1.15 g, 1.90 g)SnCl₂ · 2H₂O 于烧杯中,再称取 4.42 g 乙醇和 DMF 混入其中,室温搅拌 30 min,加入 15 mL 事先配制好的 10%(质量分数)PVP 混合液,搅拌 12 h,便得到 PVP/Sn²⁺ 纺丝液.取适量 GO 溶液进行超声处理 30 min.取上述溶液、GO 溶液分别填充进入注射器内并置于静电纺丝机内同时进行纺喷制备出 3D 网格结构 SnO₂/C/GO 复合纤维膜.静电纺丝机电压设置为 12.5 kV,流速设置为 1.3 mL · s⁻¹,控制接收距离为 12 cm.将所得复合膜从接收器上撕下,置于真空干燥箱中进行烘干处理.12 h 后,于管式炉中预先氧化,升温至 150 °C 保温 4 h,接着升温至 220 °C 保温 2 h.处理完后,置于氩气中 700 °C 煅烧 2 h,室温冷却,便制得产物 3D 网格结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维膜.产物按照浓度增加顺序依次标记为 S1, S2, S3.

1.3 材料的表征及电化学性能测试

实验中样品纤维膜的 XRD 表征所使用的 X 射线衍射仪是由北京普析仪器有限责任公司生产,型号为 XD-3 型,辐射源为 Cu-K α ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为 2° · min⁻¹,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$.分析样品含量的热重分析测试仪为 Mettler-Toledo 公司制备的 TGA/DSC1-LF-1100 型号.于空气气氛测试,设定加热速率为 10 °C · min⁻¹,升温至 800 °C.实验所使用的扫描电子显微镜(SEM)是源自加拿大 FEI 公司生产的 FEI QUANTA 200F 型,加速电压为 15 kV.所用透射电子显微镜(TEM)是由美国 FEI 生产的 Tecnai G20 型,运用微栅做基底,加速电压 200 kV.

将制备的样品组装为 CR2025 扣式电池,以进行后续的电化学性能测试.倍率性能数据于深圳生产的 Neware 电池测试系统测试完成.循环伏安性能测试和电化学阻抗于普林斯顿 PARSTAT 2273 型电化学工作站完成.将制备的薄膜电极剪成 1 cm × 1 cm 薄片,活性物质约为 1.7 mg · cm⁻²,于真空干燥箱中 80 °C 干燥 24 h 备用.以纯度较高的金属锂片作为对电极,以质量比 1 : 3 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶剂进行配制 1.3 mol · L⁻¹六氟磷酸锂(LiPF₆)作为电解液.在充满氩气的手套箱内完成扣式电池的组装过程,12 h 后进行后续电化学性能的测定.

2 结果与讨论

2.1 结构及形貌表征

图 1(a)是将复合纤维于空气和氩气中高温煅烧后所得产物 S1, S2 和 S3 纤维的 XRD 图.可以观察到 S3 样品于 $2\theta = 26.7^\circ, 33.7^\circ, 51.5^\circ$ 和 65.5° 处的特征峰与 (110)、(101)、(211) 和 (310) 晶面特征衍射峰很好对应.上述晶面峰为 SnO₂ 四面体金红石结构,这与 SnO₂ 晶体标准卡片 PDF No.41-1445 对应^[16].S1, S2 产物中仅发现碳的衍射峰,样品与 S3 相同的处理程序却未见明显的 SnO₂ 衍射峰,推测 SnO₂ 以无定形的形式存在或 SnO₂ 的含量较少,仪器较难检测出.

图 1(b)为 S1, S2 和 S3 纤维的热重(TG)曲线. S1, S2 纤维的失重曲线, 30~100 °C 观察到有一段小幅度的上升曲线, 可能是由于样品中无定形二氧化锡与氧气反应生成二氧化锡晶体的过程. 从 S3 纤维观察可知, 100 °C 之前的质量下降, 源于样品中水分与易挥发溶剂. 3 个样品后续在 100~400 °C 间的下降可解释为水解产物 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 热分解生成 SnO_2 造成的, 400~700 °C 间的大幅度失重主要是碳于氧气中受热分解($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), 700 °C 之后曲线保持稳定, 说明材料质量不再变化, 材料中的锡源被完全氧化为二氧化锡. S1, S2 和 S3 纤维于空气中煅烧后的剩余质量即为复合材料中 SnO_2 的含量(质量分数), 分别为 19.1%, 31.9%, 56.9%.

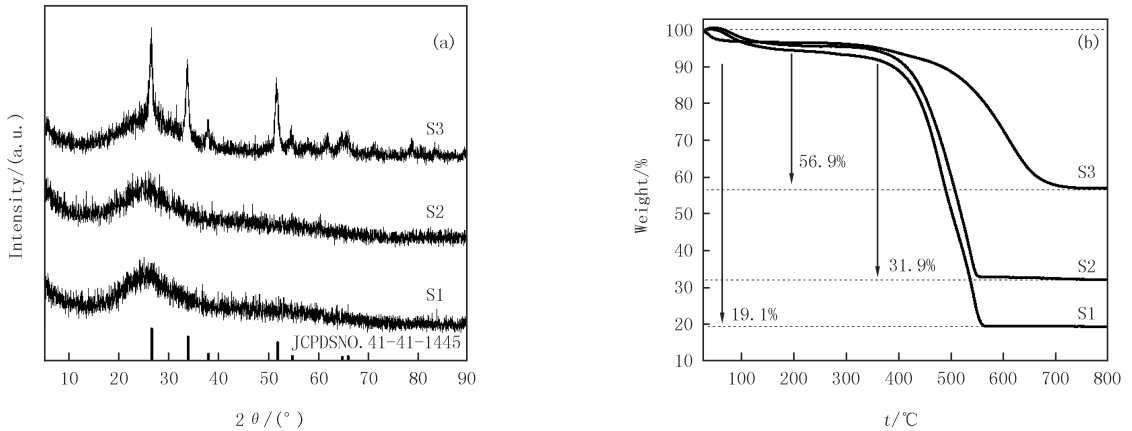


图 1 不同 SnCl_2 浓度溶液制备的 $\text{SnO}_2/\text{C}/\text{rGO}$ 复合纤维 (S1, S2, S3) 的 XRD 图 (a) 和样品 S1, S2, S3 纤维的 TG 曲线 (b)

Fig. 1 XRD patterns of the composite fibers prepared by different concentrations of SnCl_2 (a) and TG curves of the S1, S2 and S3 samples (b)

图 2(a-c)分别是 3 种不同 SnCl_2 溶液制备的煅烧前的复合纤维 SEM 图, 纤维的形貌光滑笔直, 交错分布, 形成网络状结构, 石墨烯片的散落于纤维各个部分. 将反应制得的纤维膜在以 $3\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 150 °C 煅烧 4 h, 下一个程序于 240 °C 煅烧 2 h. 最后置于氮气气氛中 700 °C 煅烧 3 h 得到纤维膜的 SEM 如图 2(d-f)所示. 因为氩气的保护, PVP 烧结为碳保留在产物中形成锡碳复合物. 而且纤维的直径也由煅烧前的 400、500 和 700 nm 缩小到 250、375 和 470 nm. 煅烧后产物发生了弯折现象, 因碳的大量存在纤维发生较多的断裂现象, 随着纺丝液浓度(Sn^{2+})的增加, 断裂和弯曲现象得到一定程度的缓解.

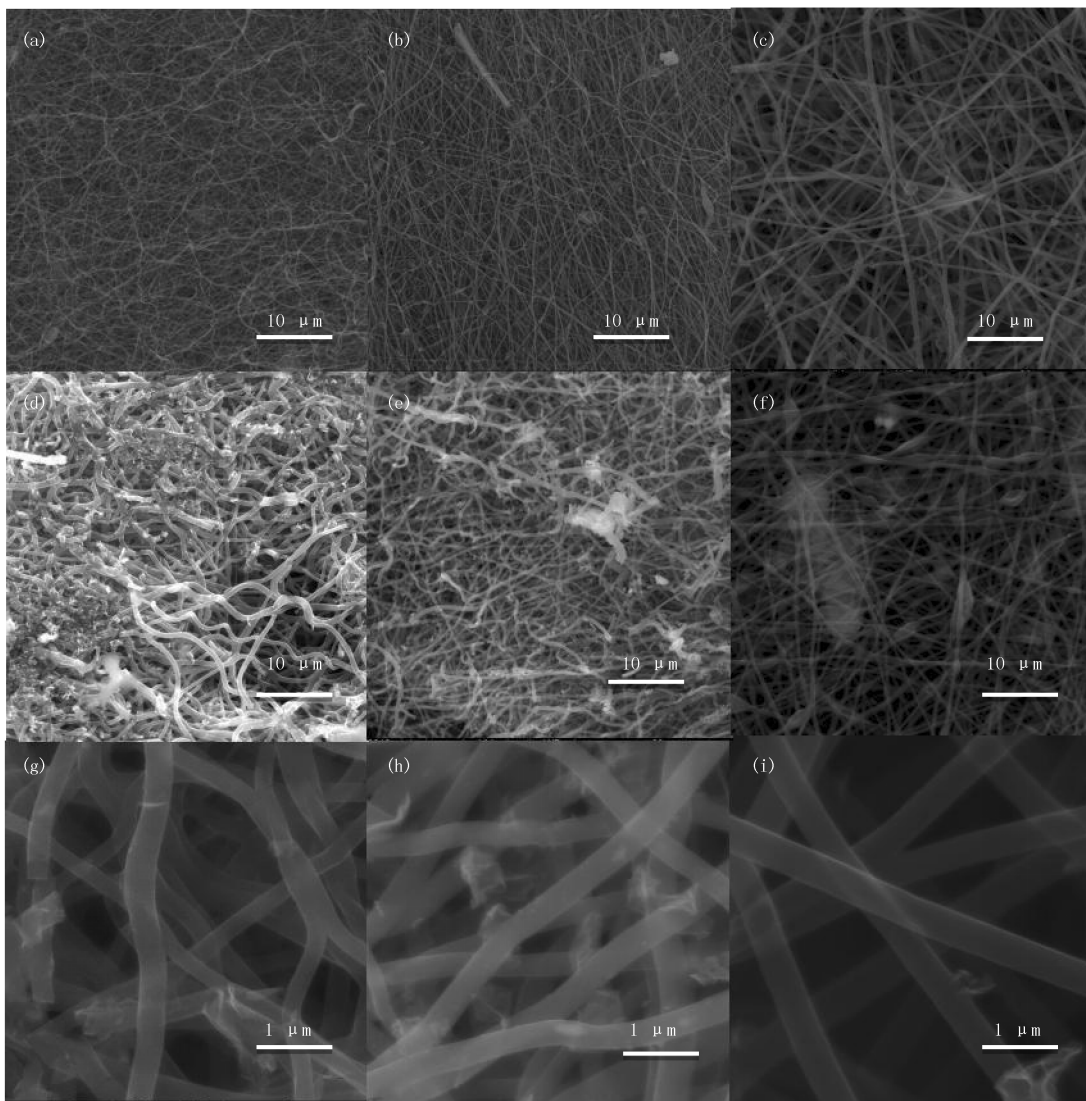
图 2(g-i)分别为煅烧后, 3 种 $\text{SnO}_2/\text{C}/\text{rGO}$ 复合纤维高倍 SEM 图, 图中观察出样品纤维形貌均匀, 存在少许弯曲现象, 且表面有少量片状石墨烯附着于网络状纤维表面. 石墨烯的分布是随机的, 虽不均匀, 但可以为复合材料提供导电网络框架, 进而提高材料的电化学性能. S3 在煅烧后也能维持很好的纤维形貌, 这是因为随着锡离子浓度的增大, 碳化后 SnO_2 颗粒间作用力增强, 使得纤维不易断裂.

图 3 是 S3 样品的 TEM 图. 从图 3(a)中可以发现 2D 的 rGO 片一层一层地附着于 1D 的锡碳复合纤维表面; HRTEM 图(图 3(b))可以看出, 0.33 nm 的晶格间距与 SnO_2 的(110)晶面对应, 说明复合纤维中 SnO_2 结晶性良好; 纤维由 SnO_2 颗粒与无定型碳组成, 图中边缘可见碳包覆结构; 图 3(c)是 HRTEM 选区衍射图, 图中晶面(110)、(101)和(211)与 XRD 表征结果相互印证.

2.2 电化学性能表征

图 4(a-c)为 S1, S2 和 S3 半电池的前 3 次充放电曲线于 $80\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度, 电压范围为 0.01~2.5 V 条件下测试完成. 样品皆于 0.9 V 左右观察到一个较明显的平台, 后续未曾出现, 主要对应着金属锡的不可逆生成和 SEI 膜的形成. 这就是二氧化锡首次不可逆容量巨大的原因, 预锂化技术可适当缓解该现象^[17]. 后续循环中, 平台降低至 0.5 V 左右, 归因于锡锂可逆合金化反应. S3 前 3 次放电容量分别为 1 586, 954 和 887 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于 S2 的 1 452, 924, 865 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 S1 的 1 204, 687, 662 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 从图 4 中可观察出 S3, S2, S1 纤维的容量衰减率依次增加. 这是因为活性材料内部的纤维大面积的重叠交错构成稳固的网格结构, 能为二氧化锡脱嵌锂状况下产生的剧烈体积膨胀提供缓冲空间, 减弱 SnO_2 的粉化团聚所带来的潜在危害, 减缓其容量衰减速率, 相对延长电极的循环寿命^[18]. 另外, S3, S2, S1 纤维中含碳量依次增加, 材

料的放电容量也依次递减,一是因为碳的容量贡献远小于二氧化锡;二是碳含量提升导致纤维结构存在较大程度的断裂现象,很难为材料提供较好的缓冲骨架,所以材料的容量衰减速率便呈现上述规律.



煅烧前纤维样品:(a)S1,(b)S2,(c)S3;煅烧后的纤维图:(d)S1,(e)S2,(f)S3和煅烧后的纤维膜:(g)S1,(h)S2,(i)S3.

图2 不同SnCl₂浓度纤维膜样品SEM图

Fig.2 SEM images of the different fibers

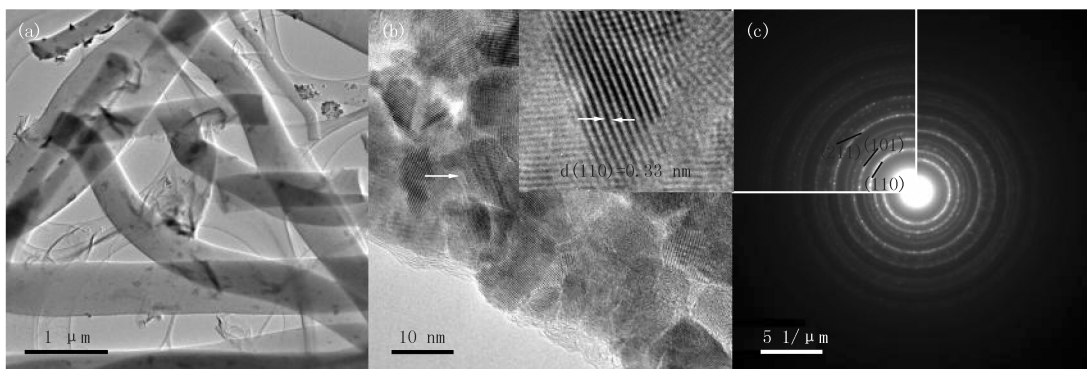


图3 煅烧后S3纤维样品TEM(a),HRTEM(b)和选区衍射(c)

Fig.3 TEM (a), HRTEM (b) and the SAED pattern (c) images of the S3 sample

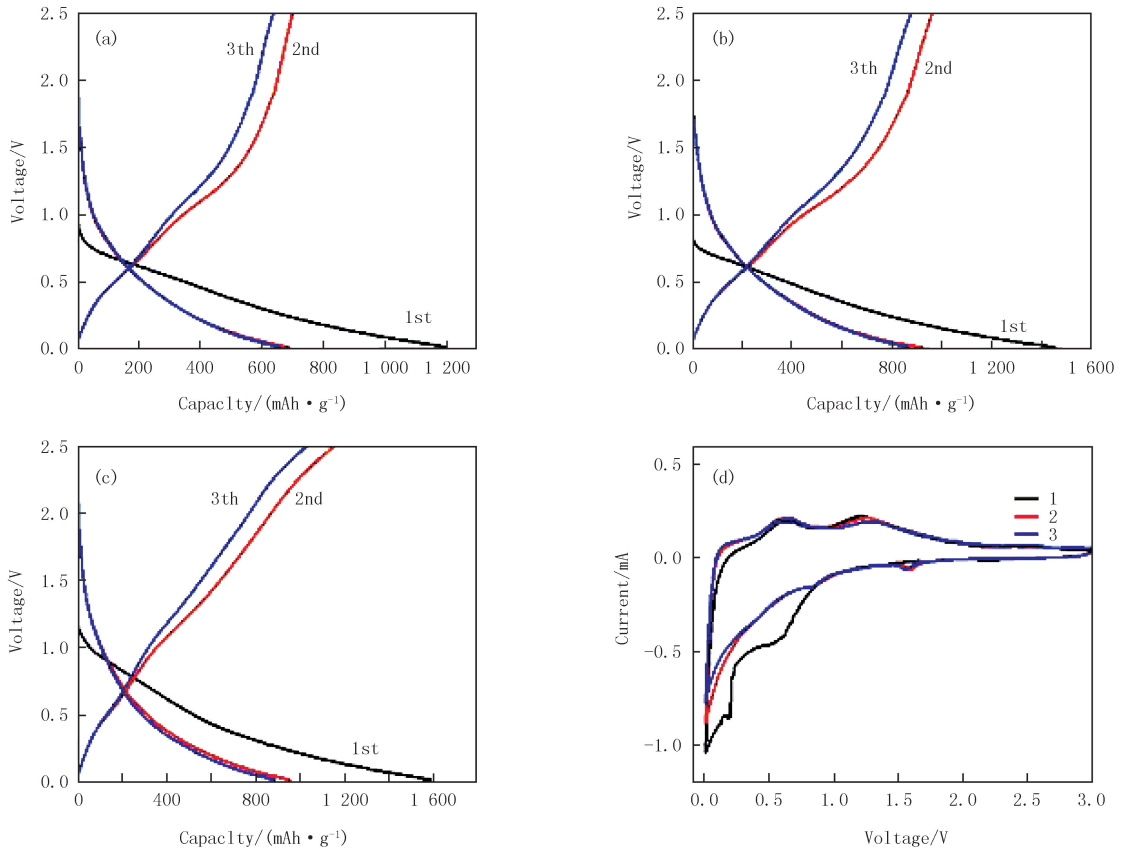


图4 电流密度为 $0.08 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 S1(a), S2(b), S3(c) 的前3次充放电曲线及 S3 样品的循环伏安曲线 (d)

Fig.4 Charge/Discharge performance curves at the first three cycles of S1(a), S2(b) and S3(c) at the current density of $0.08 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and CV curves of S3(d)

为了更好地进行材料电化学行为的探索,对 S3 材料电极进行了循环伏安测试.相关测试参数:电压范围控制为 $0.01 \sim 2.5 \text{ V}$,扫描速度设置为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,测试结果如图 4(d)所示.所得 CV 曲线与文献报道^[19]中有关 SnO_2 材料的循环伏安行为相似度很高.如图,首次循环中,在 0.25 V , 0.65 V 左右出现明显还原峰.后续的循环中未曾发现,相关推测为:电解液挥发分解、SEI 膜的形成和 SnO_2 不可逆地还原为单质锡((1)式),上述便是引起材料首次不可逆容量损失较大的重要原因^[20-24].位于 0.02 V 的还原峰,是因为合金化合物 Li_xSn ($0 \leq x \leq 4.4$, (2)式)的生成过程和 Li^+ 嵌入碳层((3)式)^[25-27].氧化峰: 0.7 V 对应于 Li_xSn 去合金化和 0.2 V 代表 Li^+ 从碳层中脱出状态.第二、三次循环中形成的还原峰: 0.92 V 和 1.7 V 左右,它们分别与 SEI 膜的形成和电解液的分解相关.最后,观察到两个氧化峰 0.65 V 和 1.25 V 可归于(1)式中不可逆反应所形成的 Sn ^[28-29].后续的 CV 曲线中,相关峰的衰减不明显,曲线轮廓重合度很高,表明材料的高度可逆性.

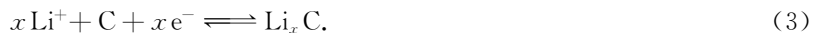
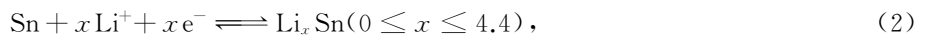
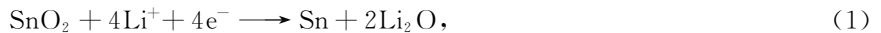


图 5(a)为不同条件制备的 3D 网络结构 $\text{SnO}_2/\text{C}/\text{rGO}$ 复合纤维在不同的电流密度下进行充放电 10 次后的容量曲线.从图 5(a)中观察得出 S3 纤维于不同电流密度下($0.4, 0.8, 1.6, 2.4$ 和 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时)分别充放电 10 次后放电容量为 $797, 659, 626, 534$ 和 $468 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当电流密度恢复至 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,材料容量仍达到 $709 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表明材料的容量可逆性较高和倍率性能优良.S2 和 S1 纤维的放电容量稍低,于高电流密度下,S2 纤维的放电容量相比 S1 纤维稍高,证明 S2 样品倍率性能更优.虽然在不同电流密度下充放电时,S1, S2 样品的容量保持率还算可观,但容量整体上较 S3 仍存在较大差距.在相同的电流密度下如 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,3 个不同的样品放电容量分别为 $212, 259$ 和 $468 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,热重实验结果表明 S1, S2, S3 3 个样品中含碳比例依次递减,使得材料二氧化锡百分比增加,所以复合材料的放电容量增加.

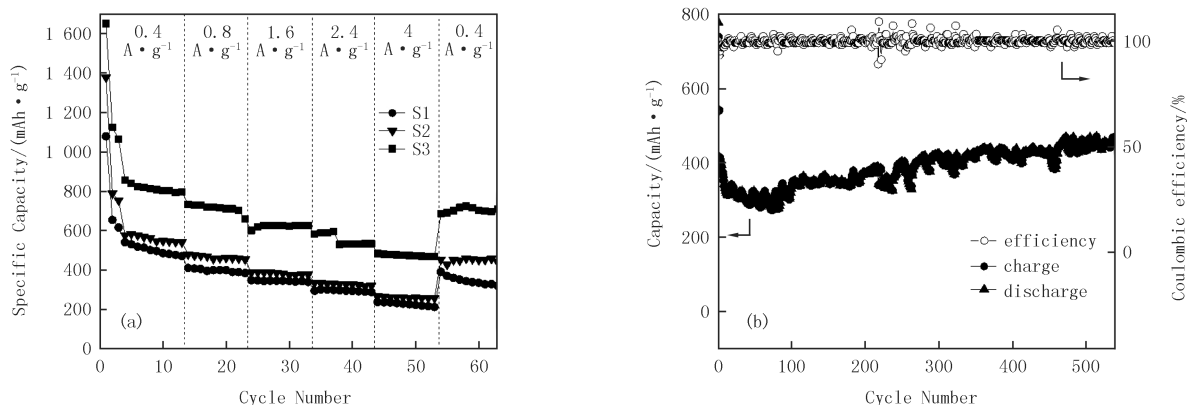


图 5 不同 SnCl₂ 浓度制备的 3D 网络结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维样品 (S1, S2, S3) 的倍率曲线图 (a) 和电流密度为 4 A·g⁻¹ 时 S3 纤维的循环性能曲线 (b)

Fig.5 Rate performance of SnO₂/C/rGO composites fibers (S1, S2, S3) (a) and Long cycle performance of S3 fibers working at the current density of 4 A·g⁻¹ (b)

为了探究 SnO₂ 纤维电极充放电过程中的稳定性,实验于电流密度为 4 000 mA·g⁻¹ 时长循环 540 次的充放电性能的测试(图 5(b)).分析可得,S3 纤维的首次放电容量达 777 mAh·g⁻¹,经过 540 次恒流循环后其放电容量仍保持 457 mAh·g⁻¹,计算得出其容量保持率达 58.8%,库仑效率基本保持在 100%左右,上述表征充分证明了该纤维结构的稳定性和优良循环稳定性及较高可逆放电容量.

样品 S1, S2 及 S3 的电化学交流阻抗测试(EIS)如图 6 所示,测试频率为 100 mHz ~ 100 kHz,高频区的半圆曲线与低频区的斜线共同构成 EIS 曲线,其中半圆曲线部分代表锂离子在 SEI 膜中扩散迁移的状态,称为电荷转移阻抗(R_{ct}), Z' 于半圆部分的截距代表电解液阻抗 R_Ω,低频区域的斜线部分主要显示了锂离子在活性材料中的迁移过程,一般指 Warburg 阻抗(Z_w)^[30-31].从图 6 观察可得,随着 SnCl₂ 前驱体浓度的增加,电解液阻抗,SEI 膜阻抗和电荷转移阻抗均明显地减小,其原因可能

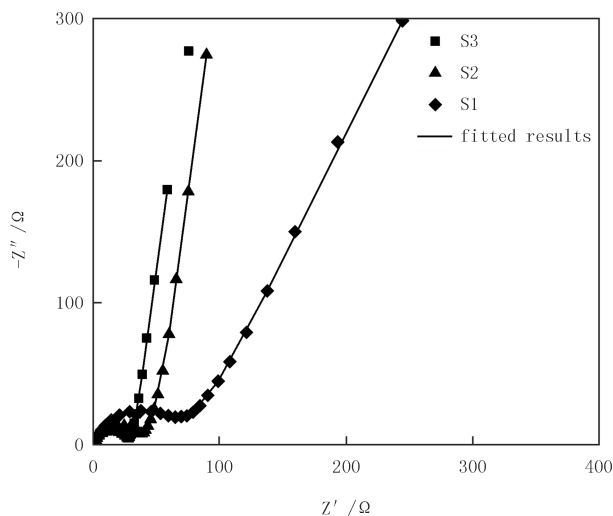


图 6 样品 S1, S2 及 S3 电化学阻抗谱
Fig.6 EIS of the samples of S1, S2 and S3

可能是随着前驱体溶液中锡离子含量的增加,掺入纤维中的二氧化锡纳米颗粒数目比例增加.且纤维内部粒子间的接触间距减小,因此锂离子扩散和转移的阻力减小,表现为其对应电阻减小.

总之,这种 3D 的薄膜电极设计不仅能够提高材料的导电性,而且有利于形成空间网络结构,增大材料的比表面积.材料中二氧化锡为纳米颗粒,理论上改善减缩锂离子的迁移路径,加快迁移速率和提升极片浸润度;于充放电状态时,纤维膜的网格骨架能够为 SnO₂ 提供足够的缓冲空间,所以材料的稳定性和工作寿命优良^[32].

3 结 论

通过同步静电纺丝和静电喷雾技术制备了具有 3D 网络结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维薄膜电极,比较了

3种复合纤维膜电极的电化学性能.这种3D网络结构 SnO₂/C/rGO 复合纤维薄膜电极的结构设计避免了电极片制备过程中导电剂、黏结剂的添加,增强了电解液的浸润能力,缓解了 SnO₂ 充放电过程中剧烈的体积变化,增强了膜电极的稳定性和导电性.结果表明,实验所得的3D SnO₂/C/rGO 复合膜电极材料于电流密度分别为 400、800、1 600、2 400 和 4 000 mA·g⁻¹时,10次循环后放电容量分别达到 797、659、626、534 和 468 mAh·g⁻¹,且当电流密度回落至 0.4 A·g⁻¹时放电容量可恢复到 709 mAh·g⁻¹;4 A·g⁻¹充放电 540 次电极容量仍可达 457 mAh·g⁻¹,库伦效率接近 100%,显示了良好的容量提升和倍率性能的改善.同时,本工作采用的同步静电纺丝和静电喷雾技术也为扩展制备其他类型的各种薄膜电极提供重要的支持和帮助.

参 考 文 献

- [1] Wang F, Yu J, Cai J X, et al. Simultaneous electrospinning and electrospaying: fabrication of a carbon nanofibre/MnO/reduced graphene oxide thin film as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5: 51-61.
- [2] Wang F, Yu J, Cai J X, et al. A flexible core-shell carbon layer MnO nanofiber thin film via host-guest interaction: Construction, characterization, and electrochemical performances[J]. *Carbon*, 2018, 128: 227-286.
- [3] Dang J X, Xiang F, Nikhil K, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Ce-doped Li₃V₂(PO₄)₃/C as Cathodes for Lithium-Ion Batteries[J]. *J Power Source*, 2013, 243(12): 33-39.
- [4] Yu J, Li L, Yang Z Y, et al. A tin(IV) oxides/carbon nanotubes composite with core-tubule structure as an anode material for high electrochemistry performance LIBs[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 13186-13190.
- [5] Zhou W W, Cheng C W, Liu J P, et al. Epitaxial growth of branched α-Fe₂O₃/SnO₂ nano-heterostructures with improved lithium-ion battery performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(24): 2439-2445.
- [6] Yu J, Li L, Yue Z S, et al. Porous core-shell SnO₂ fibers/rGO composite and its lithium storage performance[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13: 1147-1160.
- [7] Yue Z S, Tushar G, Wang F, et al. Utilizing a graphene matrix to overcome the intrinsic limitations of red phosphorus as an anode material in lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018(2): 588-595.
- [8] Zhang H X, Feng C, Zhai Y C, et al. Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: A novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2299-2304.
- [9] Yao W Q, Wu S B, Zhan L, et al. Two-dimensional porous carbon-coated sandwich-like mesoporous SnO₂/graphene/mesoporous SnO₂ nanosheets towards high-rate and long cycle life lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 329-341.
- [10] Hua X J, Wang G, Wang B B, et al. Co₃Sn₂/SnO₂ heterostructures building double shell micro-cubes wrapped in three-dimensional graphene matrix as promising anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 986-998.
- [11] Mina X, Suna B, Chen S, et al. A textile-based SnO₂ ultra-flexible electrode for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 597-606.
- [12] Li L M, Yin X M, Liu S, et al. Electrospun porous SnO₂ nanotubes as high capacity anode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12: 1383-1386.
- [13] Wang F, Zhu P P, Pan J L, et al. Facile electrospinning and electrospaying synchronization technique for preparation of high performance MnO/C@rGO composite anodes for lithium storage[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(48): 294-302.
- [14] 汤宏伟, 韩全洲, 常照荣, 等. 锂离子电池 LiNiO₂ 正极材料的高温固相合成及其影响因素影响[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2004, 32(3): 52-55.
- [15] Dirican M, Yanilmaz M, Fu K, et al. Carbon-enhanced electrodeposited SnO₂/carbon nanofiber composites as anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264: 240-247.
- [16] 吁霁, 魏海燕, 李丽, 等. 网格结构 SnO₂ 纤维的制备及其储锂性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(10): 27-33.
- [17] Cai M Y, Sun X G, Chen W, et al. Performance of lithium-ion capacitors using pre-lithiated multiwalled carbon nanotubes/graphite composite as negative electrode[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1): 749-758.
- [18] Koo B R, Oh S T, Ahn H J. Camphene effect for morphological change of electrospun SnO₂ nanofibers: From dense to fibre-in-hollow and to hollow nanostructures[J]. *Materials Letters*, 2016, 178: 288-291.
- [19] 高金辉, 朱迎正. 基于新电源模型的动力锂电池荷电状态估计研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(1): 58-61.
- [20] Jiang Z, Zhang D, Li Y, et al. One-step, simple, and green synthesis of tin dioxide/graphene nanocomposites and their application to lithium-ion battery anodes[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 486-489.
- [21] Zhang H, Song H, Chen X, et al. Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59: 160-167.

- [22] Lin J, Chou M, Kuo Y. Rapid synthesis of tin oxide decorated carbon nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 472-478.
- [23] 柳福提, 张淑华, 程翔, 等. B, N 掺杂 4-ZGNR 电子输运性质的理论计算[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(2): 36-40.
- [24] 高金辉, 杜浩. 电动汽车锂电池组的新型双向均衡法[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(6): 53-56.
- [25] Guo H, Mao R, Yang X, et al. Hollow nanotubular SnO₂ with improved lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219: 280-284.
- [26] Xu C, Chen J. Atmospheric-pressure plasma jet processed SnO₂/CNT nanocomposite for supercapacitor application[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(12): 14287-14291.
- [27] Cheng Y, Huang J, Li J, et al. Synergistic effect of the core-shell structured Sn/SnO₂/C ternary anode system with the improved sodium storage performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 447-454.
- [28] Zhao Q, Ma L, Zhang Q, et al. SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries and Supercapacitor[J]. *Small*, 2013, 9(11): 1877-93.
- [29] Yang H, Yu G, Liu H. Synthesis of 3D Flower-Like SnO₂ with Hierarchical Nanostructure and High Reversible Capacity as Lithium-Ion Battery Anode[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(10): 3744-3751.
- [30] Song H, Li N, Cui H, et al. Monodisperse SnO₂ nanocrystals functionalized multiwalled carbon nanotubes for large rate and long lifespan anode materials in lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 120: 46-51.
- [31] Li X, Meng X, Liu J, et al. Tin oxide with controlled morphology and crystallinity by atomic layer deposition onto graphene nanosheets for enhanced lithium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1647-1654.
- [32] Zhou X S, Wan L J, Guo Y G. Binding SnO₂ nanocrystals in nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 52-57.

Preparation and Lithium storage of SnO₂/C/rGO nanofiber composite film electrode of 3D grid structure

Yang Zhenyu, Wei Haiyan

(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The structure of three-dimensional (3D) nanofiber composite film electrode avoids the addition of conductive agent and binder in the preparation of electrode, and it has huge value and significance for improving the capacity and rate capability performance of lithium ion battery. SnO₂/C/rGO composite nanofiber films with 3D grid structure were synthesized through synchronous electrospun and electrospray technology combined with argon calcination technology. On the one hand, continuous SnO₂ nanoparticles coated with carbon fiber can alleviate the drastic volume change during charging and discharging of SnO₂ and keep the stability of electrode. On the other hand, one-dimensional carbon fiber and two-dimensional graphene are combined to form a 3D network structure, which is improved the conductivity of the fiber film electrode. The results show that as-prepared SnO₂/C/rGO composite fiber film electrode can deliver the discharge a capacity of 797, 659, 626, 534 and 468 mAh · g⁻¹ at the current density of 0.4, 0.8, 1.6, 2.4 A · g⁻¹ and 4 A · g⁻¹ for 10 cycles. When the current density went back to 0.4 A · g⁻¹, its capacity could restore 709 mAh · g⁻¹. Besides, the composite electrode can still release a high discharge capacity of 457 mAh · g⁻¹ at the current density of 4 A · g⁻¹ after 540 cycles (almost 100% coulombic efficiency), which shows an excellent electrochemistry performance.

Keywords: synchronous electrospun and electrospray; SnO₂/C/rGO; nanofiber composite film; electrode

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



本期专家介绍



屈龙江,国防科技大学数学系教授,博士,博士生导师.2017年获得国家自然科学基金优秀青年基金,主持国家自然科学基金优秀青年基金等10余项项目,主要从事编码密码理论及其应用研究工作,在密码函数的安全性指标分析、对称密码算法安全性分析等方面取得一系列研究成果,在 *IEEE Trans on Inform Theory*, *SIAM J Dis Math* 等国内外著名学术期刊和 CRYPTO, FSE 等国内外高水平学术会议上发表学术论文70余篇,其中SCI论文40余篇,在科学出版社出版专著和教材各1部.入选教育部新世纪优秀人才计划和国防科技大学首届青年拔尖人才计划.获中国密码学会优秀青年奖,获国家教学成果二等奖和湖南省自然科学二等奖各1项.

杨震宇,南昌大学化学学院教授,博士,博士生导师.主要从事新能源材料及生物质材料高效利用等相关研究工作,对新能源材料的制备、生物质高效利用方法与思路以及高附加值化都有一定认识和经验.学习经历:河南师范大学化学学院本科、硕士(1995-2002);中国科学院理化技术研究所博士(2002-2005);北京大学访问学者,美国伦斯勒理工学院博士后及新加坡理工大学访问学者.工作经历:2005年加入南昌大学,2011年晋升教授职称;先后入选江西省中青年学科带头人、赣江特聘教授.主持完成10余项自然科学研究项目



(包括4项国家自然科学基金,1项江西省锂电重大专项项目).在国内外学术刊物 *Energy Storage Materials*, *Carbon*, *J Power Sources*, *J Phys Chem*, *Nano Energy*, *Chemelectrochem* 等发表论文100余篇,其中SCI论文69篇,申请专利10余件.



本刊微信公众号已开通您可搜索“河南师范大学学报自然科学版”或扫描二维码关注.感谢您的关注! 欢迎向我刊投稿.