

高性能锂离子电池锡基复合负极材料的研究

邵浩明

湖南省地质实验测试中心, 湖南 长沙 410007

DOI:10.61369/ME.2025120061

摘 要 : 高比容量负极材料的结构稳定性已成为制约锂离子电池性能提高的关键因素。锡基材料虽具有突出的储锂潜力, 但其在反复合金化反应中出现结构失稳情况, 对材料设计提出了更高要求。本文围绕锡基复合负极材料的结构调控、性能优化, 采用水热反应与高温碳化相结合的方式建立 Sn/C 复合体系, 并分析其物相组成、微观形貌及电化学行为。结果表明, 纳米锡颗粒在碳基质中的均匀分散能够缓解体积效应, 提高电极导电性与界面稳定性, 从而显著改善循环与倍率性能。

关 键 词 : 锂离子电池; 锡基复合负极材料; 电化学性能

Research on Tin-Based Composite Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries

Shao Haoming

Hunan Geological Experiment and Testing Center, Changsha, Hunan 410007

Abstract : The structural stability of high specific capacity anode materials has become a key factor restricting the improvement of lithium-ion battery performance. Although tin-based materials have outstanding lithium storage potential, they suffer from structural instability during repeated alloying reactions, which poses higher requirements for material design. This paper focuses on the structural regulation and performance optimization of tin-based composite anode materials, using a combination of hydrothermal reaction and high-temperature carbonization to establish a Sn/C composite system, and analyzing its phase composition, microstructure, and electrochemical behavior. The results show that the uniform dispersion of nano-silver particles in the carbon matrix can alleviate the volume effect, improve the electrode conductivity and interface stability, thereby significantly improving the cycle and rate performance.

Keywords : lithium-ion battery; tin-based composite anode material; electrochemical performance

引言

锂离子电池凭借成熟的产业体系, 已成为当前主流的二次电池体系, 其性能提升对新能源技术发展具有重要意义。传统石墨负极受到理论容量的影响, 已无法满足高能量密度电池的发展需求。锡基复合负极材料因具有较高的理论比容量而受到广泛关注, 但其在充放电过程中容易产生体积膨胀, 从而影响结构稳定性。因此, 系统研究锡基复合负极材料的制备、结构表征及电化学性能, 能够揭示其性能提升机理, 推动高性能锂离子电池应用。

一、锂离子电池的工作原理

锂离子电池的充放电过程本质上是锂离子在正、负两极之间的嵌入与脱出, 这一机制常被称为“摇椅式”机制 (如图1)。

充电过程: 生成的锂离子从正极进入电解液, 越过隔膜, 运动到负极, 与外部电路提供的负极电子结合。

放电过程: 该过程完全可逆。在化学势差的驱动下, 嵌入负极的锂离子发生脱嵌, 经电解质回到正极材料中, 实现化学能向电能的转化。

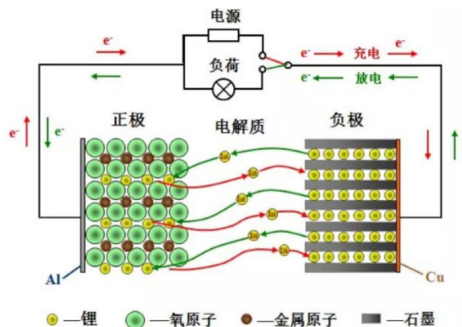


图1: 锂离子电池工作原理

作者简介: 邵浩明, 男, 汉, 籍贯: 湖南省岳阳市湘阴县, 单位: 湖南省地质实验测试中心, 职称: 高级工程师, 学历: 硕士研究生, 主要研究方向: 无机非金属材料。

二、实验部分

(一) 实验原料与仪器设备

1. 实验原料

氯化亚锡作为锡源，葡萄糖和柠檬酸为碳源，钛酸四丁酯为钛源，N-甲基吡咯烷酮为溶剂。PVDF为粘结剂，乙炔黑为导电剂，1M LiPF₆/EC-DEC为电解液。

2. 仪器设备

分析天平、磁力搅拌器、管式炉、真空干燥箱。采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜进行材料表征。电池组装在手套箱中完成，电化学测试使用蓝电测试系统和电化学工作站。

(二) 锡基复合负极材料的制备

本研究采用水热-煅烧两步法制备锡/碳复合材料，并调控工艺参数来优化材料结构^[1]。

1. 制备工艺流程

(1) 前驱体溶液配制：将2.0g SnCl₂·2H₂O与3.0g葡萄糖溶解到60mL去离子水中，加入0.5g柠檬酸作为分散剂，室温下，磁力搅拌2h，形成均匀透明溶液。

(2) 水热反应：将混合溶液转移到100mL聚四氟乙烯内衬反应釜中，密封后置于180℃烘箱中反应12h。反应过程中，Sn²⁺与葡萄糖水解产物发生络合与共沉淀，形成前驱体复合物。

(3) 产物后处理：反应结束后自然冷却，所得产物分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤3次，随后在80℃真空干燥箱中干燥12h，得到Sn/C前驱体粉末。

(4) 高温碳化：将前驱体放在管式炉中，在高纯氩气氛围保护下，以5℃/min升温到600℃，保温3h进行碳化处理。自然冷却后研磨过筛，获得最终Sn/C复合材料。

2. 工艺参数优化设计

为优化材料性能，本研究对关键工艺参数进行系统设计：

| 优化变量 | 实验设计 | 考察目的 |
|------|---------------------------------|-----------------|
| 碳源配比 | Sn: 葡萄糖 = 1:1, 1:1.5, 1:2 (质量比) | 确定最佳碳包覆厚度与导电性平衡 |
| 水热温度 | 160℃, 180℃, 200℃ | 调控材料结晶度与颗粒尺寸 |
| 水热时间 | 8h, 12h, 16h | 优化前驱体形成完整性 |
| 碳化温度 | 500℃, 600℃, 700℃ | 平衡碳层石墨化度与锡颗粒尺寸 |

每个参数设置3组平行实验，对比电化学性能以确定最优条件。最终优化参数组合为：Sn: 葡萄糖质量比1:1.5，水热温度180℃/12h，碳化温度600℃/3h。

(三) 材料表征与测试方法

1. 结构表征

采用X射线衍射仪分析材料物相组成及结晶度。借助扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察材料微观形貌、颗粒尺寸及复合界面结构。采用X射线光电子能谱分析表面元素化学态。使用比表面积及孔径分析仪利用氮气吸附法测定材料比表面积和孔径分布^[2]。

2. 电极制备与电池组装

(1) 电极浆料配制：将活性物质、导电剂、粘结剂按80:10:10的质量比混合，加入适量N-甲基吡咯烷酮溶剂，搅拌2h形成均匀浆料。

(2) 涂布与干燥：将浆料刮涂在铜箔集流体上，控制活性物质面密度为1.2-1.5mg/cm²，并放在真空干燥箱中，120℃干燥12h去除溶剂。

(3) 极片制备：干燥后的极片在10MPa压力下辊压，裁切为直径12mm的圆形电极片。

(4) 电池组装：在氩气气氛手套箱中组装CR2032型扣式电池，依次放置负极壳、电极片、隔膜、电解液、锂片、垫片、正极壳，用封口机密封。静置12h后进行测试。

3. 电化学性能测试

(1) 恒流充放电测试：使用LAND电池测试系统，在0.01-2.0V电压范围内，以0.1C倍率进行首次充放电，随后以0.5C进行长循环测试。

(2) 循环伏安测试：采用CHI电化学工作站，在0.01-2.0V内以0.1mV/s扫描速率进行CV测试。

(3) 交流阻抗测试：在100kHz-0.01Hz频率范围内测试电极界面阻抗特性。

(4) 倍率性能测试：在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C不同倍率下测试电极容量保持能力。

所有测试均在25±2℃恒温环境下进行，每组实验至少测试三个平行样，以保证数据的可靠性。

三、结果与讨论

(一) 锡基复合负极材料的结构与形貌表征结果

1. XRD物相分析

图2展示了Sn/C复合材料与对照样品的XRD图谱。从图中可以看出，纯锡样品在30.6°、32.0°、43.9°处显示出尖锐的衍射峰，分别对应金属锡的(200)、(101)、(220)晶面。Sn/C复合材料在相同位置仍保持明显的锡特征衍射峰，但其峰强度有所降低，表明锡的结晶度因碳包覆而受到一定影响。图谱中未检测到SnO₂等其他杂质相的衍射峰，说明在氩气保护下成功避免了锡的氧化^[3]。

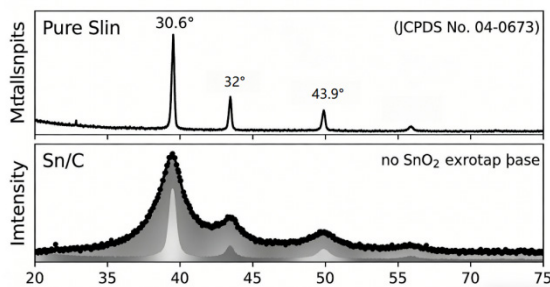


图2: XRD图谱

2. 微观形貌分析

图3展示了Sn/C复合材料的SEM形貌特征。图3-1(a)显示

材料整体呈现均匀的多孔球形结构，颗粒尺寸主要分布在1-3 μm 范围内，具有良好的分散性。从图3-1(b)的高倍 SEM 图像可以观察到，这些二次颗粒由更小的初级颗粒堆积而成，表面粗糙且存在丰富的孔隙结构^[4]。

借助 TEM 进一步分析材料的纳米尺度结构。图3-2(a)显示锡纳米颗粒（暗色区域）均匀分散在碳基质（浅色区域）中，形成了明显的核壳结构。图3-2(b)显示锡纳米颗粒的晶格条纹清晰可见，测量的晶面间距为0.29nm，对应金属锡的（200）晶面。锡颗粒尺寸约为50-80nm，外层碳包覆层厚度均匀，约为5-10nm。

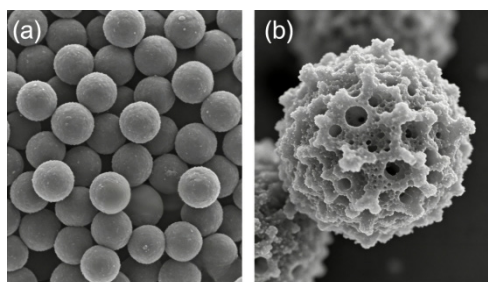


图3-1

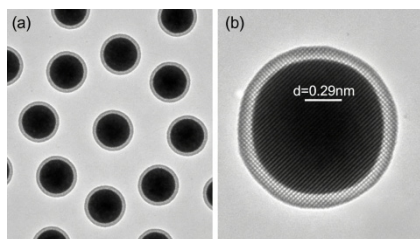


图3-2

图3：SEM形貌特征

3. 表面与孔结构分析

XPS分析结果显示 Sn/C 复合材料表面主要包含 Sn、C、O 三种元素。Sn3d 谱图中，结合能为485.2eV和493.6eV的双峰分别对应 Sn3d_{5/2}和 Sn3d_{3/2}，证实了金属锡的存在。C1s 谱图在284.8eV处出现强峰，归属于 C-C 键，表明碳基质以无定形碳形式存在。

氮气吸附-脱附测试结果显示，Sn/C 复合材料具有典型的IV型等温线并带有 H3型回滞环，表明材料中存在介孔结构。BET 比表面积达到185m²/g，孔径分布主要集中在2-10nm范围内。这种高比表面积和多孔结构有利于提高材料的离子传输速率，并为体积膨胀提供缓冲空间。

上述表征分析表明，锡纳米颗粒被均匀包裹在无定形碳层中，材料具有较高的比表面积和适宜的孔结构，能够解决锡基材料的导电性差和体积膨胀问题。

（二）锡基复合负极材料的电化学性能分析

1. 循环与倍率性能

图4-1循环性能对比图显示，Sn/C 复合材料展现出优异的循环稳定性。在0.5C倍率下，初始放电容量为878mAh/g，200次循环后容量保持率达86.3%，剩余容量为758mAh/g。相比之下，纯锡电极200次循环后容量仅剩202mAh/g。这种显著提高主要由于碳包覆层作为机械缓冲层能够抑制锡的体积膨胀，从而形成

连续导电网络以提高电荷传输效率。

图4-2倍率性能图表明复合材料具有良好的高倍率性能。在0.1C、0.5C、1C、2C和5C倍率下，放电容量分别为892、815、742、670和508mAh/g。当电流密度恢复到0.1C时，容量迅速回升到875mAh/g，表明结构具有良好的可恢复性。这为锂离子提供了快速扩散通道。

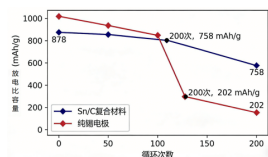


图4-1：循环性能对比图

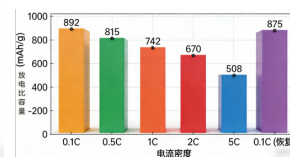


图4-2 倍率性能图

图4：循环与倍率性能图

2. 电化学动力学分析

由于 Sn 基负极材料的氧化还原峰通常呈现一定宽化特征，其峰会随材料结构与测试条件发生偏移，因此本文主要从电位区间与反应类型角度进行分析：

图5-1所示循环伏安曲线中，Sn/C 复合材料在低电位区（约0.1-0.3V）出现明显的还原峰，对应于 Sn 与 Li 发生合金化反应；在中高电位区（约0.5-0.8V）出现相应的氧化峰，归因于 Li_xSn 的脱锂过程。从第二圈开始 CV 曲线基本重合，表明电极反应具有良好可逆性。

图5-2电化学阻抗谱显示，Sn/C 复合材料的电荷转移电阻为38 Ω ，远低于纯锡的148 Ω 。经过50次循环后，复合材料 R_{ct} 仅增至45 Ω ，而纯锡电极大幅增加至312 Ω 。这表明碳包覆层能够改善电极界面的稳定性，降低电荷传输阻力。

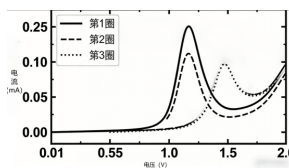


图5-1：循环伏安曲线

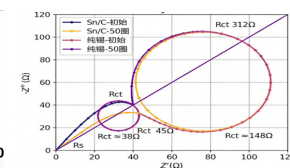


图5-2：电化学阻抗谱

图5：电化学动力学分析图

Sn/C 复合材料的电化学性能优势来源于以下协同作用：（1）碳包覆层缓冲体积变化并保持结构完整性；（2）多孔结构促进电解液渗透和离子扩散；（3）连续碳网络提供高效电子传导路径；（4）稳定界面降低电荷转移阻抗。这种结构设计能够实现高容量与长循环寿命的良好平衡。

（三）锡基复合负极材料的性能提升机制

综合结构与电化学性能分析，Sn/C 复合材料优异的电化学性能主要源于以下四个方面的协同作用机制：

1. 结构缓冲机制

碳包覆层是机械缓冲基质，能抑制锡在合金化 / 去合金化过程中的体积膨胀。TEM 分析显示，厚度5-10nm的均匀碳层包裹在锡纳米颗粒表面，为体积变化提供弹性缓冲空间，防止活性物质颗粒的直接接触，减少应力集中造成的颗粒破碎，从而提高循环稳定性。

2. 界面稳定机制

结合 XPS 表征结果与电化学阻抗分析可以推断，碳包覆层有

利于建立较为稳定的电极 / 电解质界面。均匀的碳表面有利于形成薄而致密的 SEI 膜，减少电解液的持续分解和活性锂的不可逆消耗。循环后阻抗谱显示，Sn/C 复合材料的电荷转移电阻仅从 38Ω 微增到 45Ω ，而纯锡电极则从 148Ω 剧增到 312Ω ，证明碳层能够维持电极 / 电解质界面的稳定性。

3. 传导增强机制

BET 测试显示复合材料具有 $185\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面积和 2–10nm 的介孔结构，为锂离子提供丰富的传输通道。同时，连续的碳网络建立的三维电子传导路径，能够提高电极的电子电导率。计算表明，复合材料的锂离子扩散系数比纯锡材料提高约 4 倍，这从动力学角度解释其优异的倍率性能。

4. 协同效应机制

上述机制能够形成一个完整的性能提升体系：碳层缓冲体积变化保持结构完整→稳定界面降低副反应→多孔结构促进离子传输→导电网络加速电荷转移。这种“结构–界面–传导”三位一

体的协同设计，使 Sn/C 复合材料在高容量、长循环寿命间实现良好平衡。

四、结语

以 SnCl_2 为锡源、葡萄糖为碳源，借助水热反应与高温煅烧相结合的方法，能制备一种结构稳定的 Sn/C 锡基复合负极材料。该复合材料中，纳米级锡颗粒被均匀包覆并分散在无定形碳基质中，形成连续导电网络和多孔缓冲结构。在充放电过程中，碳包覆层能够有效抑制锡的体积膨胀，维持电极结构完整性，同时改善电极 / 电解质界面稳定性，进而提高材料的电化学性能。锡基复合负极材料可进一步优化材料微观结构、引入多元复合体系，持续增强其循环稳定性，为高性能锂离子电池的发展提供坚实的材料基础。

参考文献

[1] 瞿军, 金姚瑶, 胡章涛, 郑毅, 张瀚. 高性能锂离子电池纳米 Fe_2O_3 / 竹叶碳复合负极材料 [J]. 人工晶体学报, 2025, 54(09): 1654–1662.
[2] 卢雨, 张梦迪, 董志亮, 何正秋, 吴明铂. 富缺陷碳网络包覆多孔硅复合材料用于高性能锂离子电池负极 [J]. 新型炭材料 (中英文), 2025, 40(05): 1184–1192.
[3] 李培枝, 雷盼, 杨晓武, 张康, 王晨. MOF 基 $\text{ZnO}/\text{NiO}@\text{C}$ 复合材料作为高性能锂离子电池负极材料 [J]. 电源技术, 2025, 49(01): 106–113.
[4] 李昆儒, 胡省辉, 张正富, 郭玉忠, 黄瑞安. 源于溪木贼的高性能锂离子电池三维多孔生物质硅 / 碳复合负极材料 [J]. 无机材料学报, 2021, 36(09): 929–935.