

磷化锡/氮掺杂碳复合材料的简单制备及储锂性能研究 ——推荐一个综合化学实验

范旭良, 许丽梅, 马琳*

岭南师范学院化学化工学院, 物理化学研究所, 广东 湛江 524048

摘要: 通过磷化锡/氮掺杂碳复合材料的制备、表征及储锂性能测试, 帮助学生理解基础化学知识之间的联系, 强化实验技能, 提升学生的创新思维和综合能力。此外, 本实验的开展还可以帮助学生了解储能领域的科技前沿, 激发学生的科研兴趣, 培养科研能力。因此, 建议将本实验纳入化学及应用化学专业高年级本科生的综合化学实验课程。

关键词: 磷化锡; 复合材料; 锂离子电容器; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Easy Preparation of Tin Phosphide/Nitrogen-Doped Carbon Matrix for Electrochemical Li-Storage: A Recommended Comprehensive Chemical Experiment

Xuliang Fan, Limei Xu, Lin Ma *

Institute of Physical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, Guangdong Province, China.

Abstract: In this paper, the experimental process including fabrication, characterization and electrochemical measurements of the composites is believed to be helpful for students to understand the connections between the knowledge of the fundamental chemistry, enhance laboratory skills and improve the innovation mind and comprehensive capability. In addition, students could also be aware of the electrochemical energy-storage frontiers, stimulating their research interest and scientific research ability. Hence, this experiment is appropriate for the comprehensive chemical laboratory curriculum of junior students majored in chemistry and applied chemistry.

Key Words: Tin phosphide; Composite; Li-ion capacitor; Comprehensive chemical experiment

化学是一门以实验为基础的学科, 实验教学是化学类专业本科教学中不可或缺的一环。在这一背景下, 有机化学、无机化学、物理化学、分析化学四大基础实验课程早已成为化学及应用化学本科学生的专业必修课程。通过实验与理论教学的结合, 可以加深学生对相关化学理论的理解以及实验现象的认知, 在理论学习的同时, 实现学生动手能力的培养。但四大基础实验课程设计较为独立, 无法培养学生的综合实验技能^[1]。针对这一问题, 岭南师范学院针对高年级化学及应用化学专业的本科生开设了综合化学实验课程, 把四大化学的基础理论及实验知识相结合, 帮助学生认知基础化学知识之间的内在联系, 培养学生的创新思维和动手能力, 为将来学生独立开展教学研究工作奠定

收稿: 2021-02-17; 录用: 2021-03-25; 网络发表: 2021-04-02

*通讯作者, Email: mal@lingnan.edu.cn

基金资助: 广东省高校重点学科项目(2019GDXXK0024); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2019A151110826); 广东省大学生科技创新攀登项目(PDJH2021b0311, 2020b0364)

坚实基础。因此,合适的综合化学实验在化学类专业学生的培养过程中占有重要地位^[2-4]。

鉴于此,笔者结合以往的科研经历,将“磷化锡/氮掺杂碳复合材料的简单制备及储锂性能研究”转化为综合化学实验,选择简单的溶液法配合冷冻干燥得到前驱体,通过高温煅烧及磷化过程制备磷化锡/氮掺杂碳复合材料,利用扫描电镜、透射电镜等先进的测试手段表征复合材料的微观结构并测试其在锂离子电容器中的应用前景。通过16个学时的综合化学实验,可以集中训练学生无机、物化及分析化学的相关基本知识及实验技能,使学生熟悉大型科研仪器的基本操作及原理,激发学生对科学研究的兴趣,提高学生的创新能力。并在实验开展之初,将电化学储能领域的最新研究成果及发展方向引入课程背景介绍,组织学生利用学校图书馆的数字资源(如中国知网数据库、爱思唯尔数据库等)深入学习磷化锡及其复合材料在储能领域的研究进展,培养学生的自主学习意识及文献检索能力。整个综合化学实验从背景调查、实验设计、实验开展、数据整理及分析、论文撰写等各方面对学生展开训练,使学生熟悉基本的科学研究过程,方便以后毕业论文及相关科研工作的开展。

1 实验目的

- ① 培养学生独立文献检索及实验设计等独立学习能力。
- ② 学习磷化锡/碳复合材料的制备方法及相关科研仪器的使用方法。
- ③ 了解X射线粉末衍射(XRD)仪、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等大型科研仪器的原理及使用方法。
- ④ 掌握锂离子电容器的组装流程及电化学测试方法。
- ⑤ 熟悉数据处理过程及实验报告撰写格式和要求。

2 实验原理

磷化锡(Sn_4P_3)是一种典型的层状锡基复合材料,由交替出现的磷原子层和锡原子层组成。相比于单质锡,磷原子的引入可以有效削弱锡-锡键的强度,适合锂离子的嵌入。而金属锡良好的电导率可在一定程度上弥补单质磷不导电的缺点,从而实现充放电过程中磷和锡与锂离子的同步合金化(如公式1所示),保证复合材料极高的储锂容量^[5,6]。然而, Sn_4P_3 在充放电过程中会伴随严重的体积膨胀,造成材料内部结构的崩塌,不利于其循环稳定性^[7,8]。



综合考虑 Sn_4P_3 的上述优、缺点,本实验设计磷化锡/氮掺杂碳($\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$)复合材料,将 Sn_4P_3 颗粒封装在氮掺杂碳的内部,在缓解 Sn_4P_3 体积膨胀的同时丰富电子传递路径从而使 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 复合材料表现出优于纯 Sn_4P_3 的电化学性能,并将 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 与商业化活性炭组装一类新型储能系统——锂离子电容器(如图1所示),研究其应用前景。在充电过程中, Li^+ 嵌入 Sn_4P_3 层间与Sn及P发生合金化反应,阴

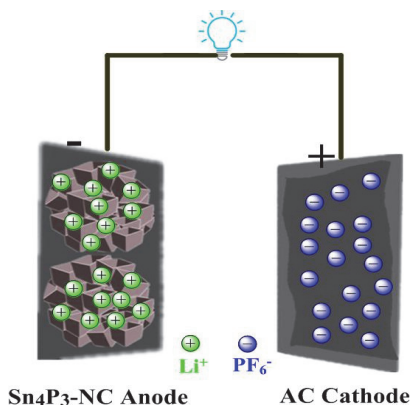


图1 锂离子电容器的示意图

离子 PF_6^- 在活性炭表面生成双电层；而放电过程发生的反应则为充电过程的逆反应^[9]。由于 Sn_4P_3 具有较低的储锂电位(小于1.0 V vs. Li/Li^+)， $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ //活性炭锂离子电池可以表现出较高的工作电压，从而实现储能体系的高能量密度和功率密度，是一类极具发展潜力的新型储能系统，有望替代传统锂离子电池及超级电容器。

3 实验试剂

硫酸亚锡、尿素、柠檬酸、氯化钠、次磷酸钠(以上均为分析纯，阿拉丁)，蒸馏水、导电炭黑(super P)、聚丙烯酸粘结剂(AR，沪试)、商业化活性炭(YP80，可乐丽化学株式会社)、泡沫铜、聚丙烯隔膜(Celgard-2400)、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂(LiPF_6)与碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯的(EC/DMC)混合溶液(电池级，苏州多多化学科技有限公司)。

4 实验仪器

烧杯(250 mL)、磁力搅拌器(MS-H280-Pro，北京大龙)、玛瑙研钵、冷冻干燥机(JXDG，上海净信)、管式炉(SK-G08123K，天津市中环电炉股份有限公司)、X射线粉末衍射仪(XRD，Bruker D8 ADVANCE，德国布鲁克)、扫描电子显微镜(SEM，JEOL 7500F，日本电子)、透射电子显微镜(TEM，JEOL JEM-2100F，日本电子)、电化学工作站(CHI 760E，上海辰华)。

5 实验安排

本实验以20人左右的小班教学为宜，小组形式开展，每组2–3人，共计16课时，具体实验安排如表1所示。

表1 详细实验安排

实验单元	具体内容	课时
第一单元	介绍磷化锡/氮掺杂碳复合材料的研究现状，讲解图书馆数字资源库的使用方法以及目前国内、国际相关主流学术期刊的分类，帮助学生自主开展详细的背景调查	2
第二单元	听取学生的背景调查报告，给学生讲解详细的复合材料制备过程； 学生完成硫酸亚锡、尿素、柠檬酸以及氯化钠原料的溶液法混合冷冻	2
第三单元	介绍冷冻干燥机及管式炉的使用； 学生完成冷冻样品的干燥及高温煅烧和磷化过程，完成复合材料的制备过程	2
第四单元	讲解X射线衍射仪、扫描电子显微镜等大型科研仪器的相关原理，并带领学生观摩相关测试表征的详细操作流程	2
第五单元	介绍电极的扣式电容器的组装及电极的制备流程； 学生完成正、负极活性材料的浆料配制及刮涂，置入烘箱干燥12 h	2
第六单元	演示手套箱的使用流程及扣式电容器的组装过程； 学生完成扣式电容的组装	2
第七单元	讲解循环伏安及恒流充放电测试的相关原理及电化学工作站和蓝电电池测试系统的使用方法； 学生完成扣式电容器的电化学性能测试	2
第八单元	讲解数据处理及实验报告撰写要求； 学生完成实验报告的撰写	2

6 实验步骤

6.1 磷化锡/氮掺杂碳复合材料($\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$)的制备

称取1 mmol硫酸亚锡、5 mmol尿素、3 mmol柠檬酸以及10 g氯化钠放入250 mL烧杯中, 加入30 mL蒸馏水搅拌, 直至原料完全溶解。将上述混合溶液置于 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻24 h, 并通过冷冻干燥使溶剂完全挥发。随后, 干燥后样品在氩气气氛下 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧2 h, 并将煅烧后样品在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气气氛下利用次磷酸钠作为磷源磷化1 h, 磷化后产物经过蒸馏水洗除去氯化钠模板及杂质, 得到最终 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 复合材料。煅烧及磷化过程涉及到高温操作, 具有一定的危险性, 实验过程需要专人全程看护, 如遇到管式炉控温失效, 及时断电。

6.2 电极制备

将 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 、super P和聚丙烯酸粘结剂以70:15:15的质量比在蒸馏水中分散, 得到三者均匀混合的悬浊液。随后, 将悬浊液涂覆在泡沫铜上, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥12 h, 得到活性物质载量为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 负极, 将其裁剪为直径12 mm的圆片待用。活性炭正极的制备过程与 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 负极相同, 且活性炭与 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 的质量比为4.5:1, 以保证正、负极容量的匹配。

6.3 非对称型锂离子电容器组装及性能测试

依照负极壳、弹片、垫片、 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 负极、隔膜、活性炭(AC)正极以及正极壳的顺序, 使用CR2025型扣式模具在手套箱中组装非对称型锂离子电容器 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC//AC}$ 。 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{ EC/DMC}$ 混合溶液作为电解液。将组装后的扣式电容器静置12 h以保证电解液充分浸润正、负极以及隔膜。利用CHI 760E电化学工作站测试扣式电容的循环伏安及恒电流充放电曲线。

7 结果与讨论

7.1 物相分析

图2为 Sn_4P_3 及 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 的X射线粉末衍射谱图。由图2可知, $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 与 Sn_4P_3 表现出相似的衍射峰, 均对应于标准卡片(No. 71-2221), 说明与碳复合不会改变 Sn_4P_3 的晶体结构。此外, $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 在 $2\theta = 22^\circ$ 处的弱的馒头峰属于柠檬酸热解后所产生的无定形碳。物相分析结果证明本实验方法在制备磷化锡及其复合材料方面具有极高的可行性。

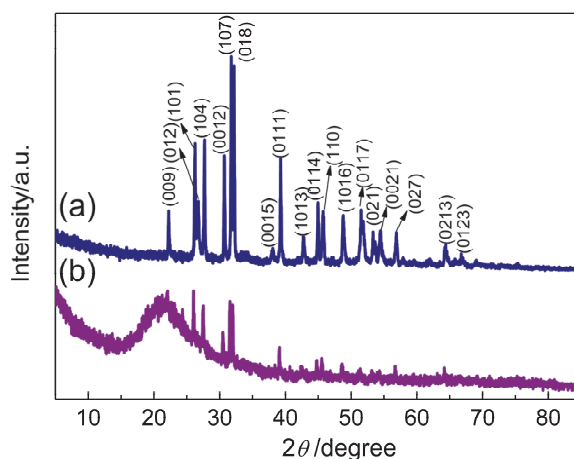


图2 Sn_4P_3 (a)及 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ (b)的XRD图谱

7.2 形貌分析

本实验以氯化钠晶体作模板, 通过水洗移除氯化钠模板后可以控制 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 孔结构。图3a显示, $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 颗粒内部出现蜂窝状连续孔道结构, 此结构有助于电解液与 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 颗粒的充分接触, 保证锂离子的快速传递。 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 的细微结构如图3b, Sn_4P_3 以直径200 nm左右的纳米颗粒均匀分散在

碳骨架内部。其中，纳米级的颗粒尺寸有利于锂离子快速传递到颗粒内部，而碳骨架对纳米颗粒的均匀包覆不仅可以缓解 Sn_4P_3 充放电过程中的体积膨胀，同时可以提供电子传递路径，提升 Sn_4P_3 活性材料的储锂容量。

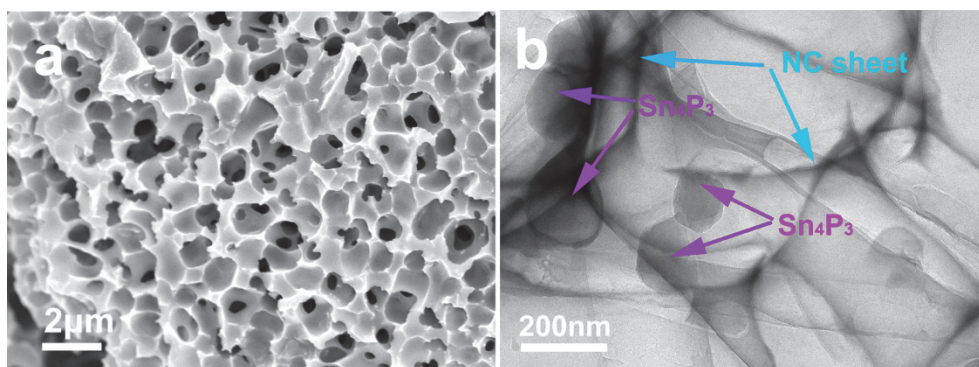


图3 Sn_4P_3 -NC的SEM (a)及TEM (b)图

7.3 电化学性能

为研究 Sn_4P_3 -NC在锂离子电容器中的应用前景，本实验将其作为负极，与活性炭组装扣式锂离子电容器，测试扣式电容器的相关电化学性能(图4)。在图4a中， Sn_4P_3 -NC//AC锂离子电容器表现出不同于传统双电层电容器近似矩形的CV曲线，这主要是因为正负极不同的储锂机理导致的。图4b中偏离对称的等腰三角形的充放电曲线也可以说明这一问题。充电过程中， Sn_4P_3 -NC负极主要发生Sn、P与锂离子的合金化反应，而活性炭正极则吸附电解液中的阴离子 PF_6^- ，在活性炭表面生成稳定的双

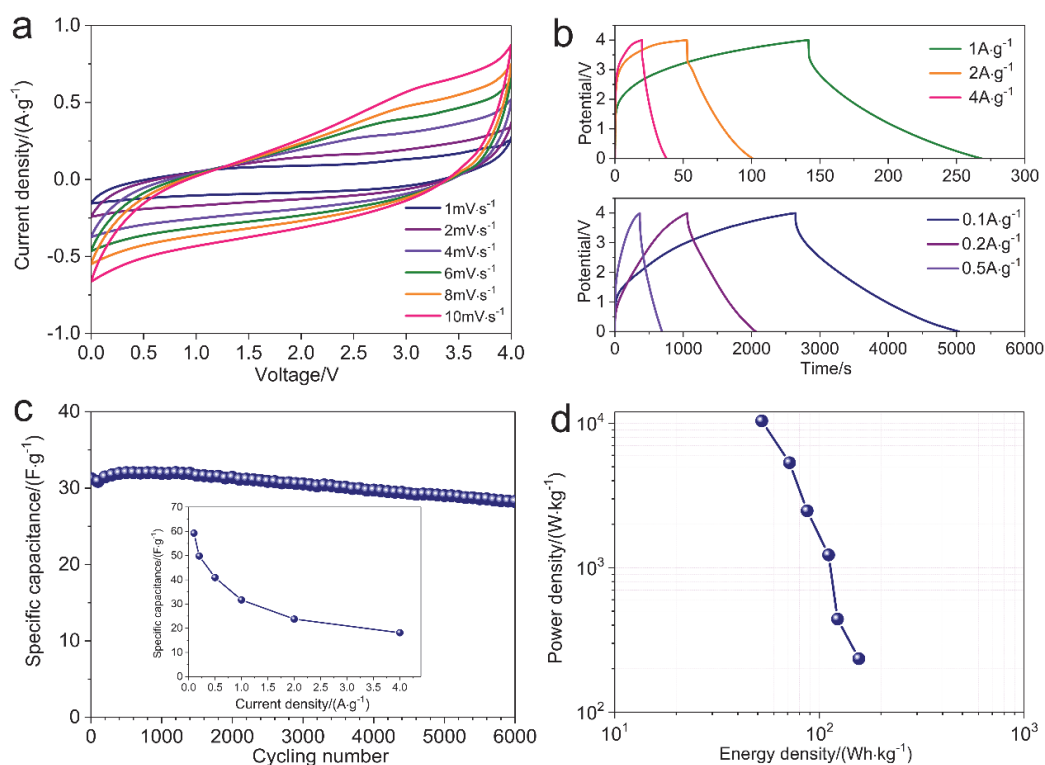


图4 锂离子电容器的相关电化学性质

(a) 循环伏安曲线；(b) 充放电曲线；(c) 倍率及循环稳定性；(d) 能量密度和功率密度

电层, 放电过程则与之相反。得益于 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 颗粒内部丰富的电子及锂离子传递通道, $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC//AC}$ 锂离子电容器可以表现出良好的循环及倍率性能。根据公式(2), 可以计算出电容器的放电容量:

$$C = i \int dt / V \quad (2)$$

其中 C 为放电容量, i 和 V 分别为电流密度和电压窗口。在0.1、0.2、0.5、1、2和4 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流下, $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC//AC}$ 非对称型电容器的放电容量分别可以达到59.2、49.8、40.9、31.7、23.8和18.1 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ (基于正负极活性物质总质量), 即使经过6000圈的长循环, 非对称型电容器的放电容量仍然可以保持在91%。根据下列公式(3)和(4), 可以进一步计算出混合电容的能量和功率密度。

$$E = i \int V dt / 3.6 \quad (3)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{t} \quad (4)$$

其中 $\int V dt$ 为放电曲线的积分面积, i 、 E 、 P 、 t 分别为电流密度、能量密度、功率密度和放电时间, 详细计算结果如图4d所示。 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC//AC}$ 锂离子电容器可以表现出154.9 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, 说明以 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC}$ 为负极, 活性炭为正极的锂离子混合电容器可作为一类高能量密度储能器件应用于实际生产生活中。

8 教学讨论及教学效果

磷化锡及其复合材料作为一类极具发展潜力的新型储能材料, 引起各国科研工作者的广泛重视。其制备、表征和性能测试过程涉及无机化学、分析化学以及物理化学多方面内容。将磷化锡/氮掺杂碳的制备、表征及性能测试设计为综合化学实验可以从以下多方面对学生知识、素质和能力展开训练:

① 在实验开始前, 指导学生通过图书馆的数字资源查阅资料, 了解磷化锡及其复合材料在新能源领域的应用前景, 培养学生的自主学习能力。

② 磷化锡/氮掺杂碳复合材料的制备过程不仅可以巩固学生对相关无机化学实验操作及理论知识理解, 同时可以使学生初步掌握冷冻干燥机、管式炉等常规科研仪器的使用, 提高学生的科学研究素养。

③ 磷化锡/氮掺杂碳复合材料的结构表征过程可以帮助学生熟悉X射线衍射仪、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等大型科研仪器的原理及数据分析过程, 激发学生的科研兴趣, 进一步提高学生的科研素养, 为日后学生顺利开展科学研究工作奠定基础。

④ $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-NC//AC}$ 锂离子电容器的电化学性能测试不仅可以帮助学生理解分析化学中电分析测试的相关原理及实验操作流程, 还可以强化学生对物理化学中电化学部分知识的掌握, 使学生明确各个学科之间的内在联系, 帮助学生构建连贯的知识体系。

⑤ 在数据整理及实验报告撰写过程中, 学生可以利用自己所学的相关基础知识解释实验现象, 实现理论与实际的统一, 提高学生对基本知识的综合运用能力, 培养学生的创新思维。

⑥ 本实验是以小组形式完成, 在实验过程中可以培养学生的团队协作能力, 使学生明白团队的重要性, 帮助学生掌握沟通、交流与合作的技能。

本实验已在我校化学及应用化学专业高年级学生的综合化学实验课程中开展并广受学生好评。很多学生表示通过本实验初次见识到了科研的魅力, 希望日后有机会从事新能源领域的科学研究工作。因此, 本实验的开展不仅可以加强学生对基础化学知识及实验技能的理解, 更可以激发学生的学习研究兴趣, 是一个值得进一步推广的综合化学实验。

9 结语

本实验以氯化钠作为模板, 利用简单的溶液混合过程配合后续冷冻干燥制备前驱体, 通过高温处理最终得到磷化锡/氮掺杂碳复合材料, 并详细表征其物相、结构和电化学性能。本实验原理及操

作较简单, 原材料价格低廉易于采购, 方便学生在短时间内理解并开展实验。同时本实验涵盖面较广, 可以从知识技能及情感态度价值观等多方面培养学生的综合能力。通过本实验为期16学时的训练, 学生在加深对基础化学知识和实验技能理解的同时, 可以初步了解科学研究的魅力, 开阔视野与国际前沿研究接轨, 强化提升综合能力, 培养创新思维意识, 为将来学习工作中独立开展科学研究, 解决实际问题奠定坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] 张万群, 杨凯萍, 柯玉萍. 大学化学, **2015**, 30 (1), 49.
- [2] 海波, 苑颂源, 黄浩然, 魏航. 化学教育(中英文), **2019**, 22 (40), 36.
- [3] 孙长艳, 李文军, 陆慧丽. 大学化学, **2020**, 35 (2), 70.
- [4] 和佼, 陈永娟, 陈道梅, 闫智英, 王家强. 云南大学学报(自然科学版), **2020**, 42 (S2), 71.
- [5] Kuz'ma, Y. B.; Chikhrii, S. I.; Davydov, V. N. *Inorg. Mater.* **1999**, 35, 10.
- [6] Zheng, L.; Dunlap, R. A.; Obrovac, M. N. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A1188.
- [7] Choi, J.; Kim, W.; Kim, K.; Hong, S. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 17437.
- [8] Ueda, A.; Nagao, M.; Inoue, A.; Hayashi, A.; Seino, Y.; Ota, T.; Tatsumisago, M. *J. Power Sources* **2013**, 244, 597.
- [9] Li, C.; Zhang, X.; Wang, K.; Sun, X.; Ma, Y. *J. Power Sources* **2019**, 414, 293.