

锂离子电池锡氧化物基负极材料的湿化学合成与电化学性质

何则强^{*1} 李新海² 熊利芝¹ 吴显明¹ 肖卓炳¹ 麻明友¹

(¹ 吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

(² 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用新兴的湿化学方法合成了锡氧化物基粉末材料。用 X-射线衍射、扫描电镜和电化学方法对材料的微观结构、形貌和电化学性能进行了详细的研究。结果表明, 经 400 °C 热处理 4 h 的锡氧化物基材料的颗粒大小均匀, 平均粒径约为 200 nm。这种材料的可逆充电容量超过 570 mAh·g⁻¹, 30 次循环后平均每次循环的容量衰减只有 0.15%。良好的电化学性能表明锡氧化物基材料有望作为新一代锂离子电池的负极材料。

关键词: 锂离子电池; 锡氧化物; 负极; 湿化学合成; 电化学性质

中图分类号: O614.43.2; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0176-05

Wet Chemical Synthesis and Electrochemical Properties of Tin Oxide-based Materials as Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries

HE Ze-Qiang^{*1} LI Xin-Hai² XIONG Li-Zhi¹ WU Xian-Ming¹ XIAO Zhuo-Bing¹ MA Ming-You¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000)

(² College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Wet chemical method was used to synthesize tin oxide-based powders. The microstructure, morphology, and electrochemical performance of the materials were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrochemical methods. Results show that the powders of tin oxide-based materials with average size around 200 nm can be obtained by heating precursor at 400 °C for 4 hours. The tin oxide-based materials derived from wet chemical method deliver a charge capacity of more than 570 mAh·g⁻¹. The capacity loss per cycle is about 0.15% after being cycled 30 times.

Key words: lithium ion batteries; tin oxides; negative electrodes; wet chemical synthesis; electrochemical properties

随着锂离子电池的发展, 人们越来越多地要求可充电锂离子电池电极材料具有更高的容量。寻找和开发能够取代现有碳材料的新型负极材料^[1-10], 成为锂离子电池研究领域中的热点课题。自从 1997 年 Idota 等^[4]首先在 Science 上对 Sn_{1.0}B_{0.56}P_{0.4}Al_{0.42}O_{3.6} 作为锂离子电池负极材料进行报道后, 锡氧化物基材料由于其高的储锂容量和低的锂离子脱嵌平台电压, 日益受到人们的青睐^[3-10]。目前学术界已经一致认为, 这类材料作为锂离子电池负极材料的遵循两

步反应机理^[5,7]: 在首次放电过程中, 锡氧化物被不可逆地还原成金属锡, 同时生成氧化锂, 生成的纳米结构的金属锡的粒子均匀弥散在非活性的氧化锂网络结构中; 随后, 金属锡与锂发生可逆的合金化与去合金化反应, 成为锡氧化物基材料可逆储锂容量的来源。

锡氧化物基材料通常采用传统的玻璃熔炼法来制备^[4-7]。然而, 这种方法往往存在反应物(产物)的挥发和相分离等问题, 导致生成不均匀的玻璃相。特别

收稿日期: 2004-07-05。收修改稿日期: 2004-10-09。

湖南省教育厅优秀青年项目(No.04B016)和湖南省自然科学基金项目(No.03JJY6005)资助。

*通讯联系人。E-mail: zeqianghe@hotmail.com

第一作者: 何则强, 男, 30 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 能源材料和催化材料。

是当有硼和磷化合物存在时,由于 B_2O_3 和 P_2O_5 的挥发,这种现象尤为严重。因此,寻找一种新的方法制备这种锡氧化物基负极材料显得十分必要。我们曾经报道了采用高能球磨法以 SnO 、 P_2O_5 和 B_2O_3 为原料制备的锡基复合氧化物的电化学性质^[11]。本文采用湿化学的方法合成了锂离子电池锡氧化物基负极材料,对其微观结构和电化学性能进行了详细的研究。

1 实验部分

采用湿化学法制备锡氧化物基复合材料。将分析纯原料 SnO 、 $Al(OH)_3$ 、 H_3BO_3 、 $NH_4H_2PO_4$ 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,按物质的量比为 $n_{Sn}:n_{Al}:n_B:n_{C_{2}O_4}=1.0:0.4:0.6:0.4:1.0$ 机械混合均匀,加入少量去离子水,得到糊状物。将糊状物 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 陈化 3 h 得到的沉淀物依次用超声波分散、氨水中和、去离子水和无水乙醇洗涤后 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h,得到前驱体。将前驱体在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氩气气氛中热处理一定时间得到锡氧化物基复合材料样品。

采用 ICP(TJA-16 型光谱仪)测定试样中 Sn、B、P、Al 等元素的含量;采用热重分析(TGA)和差热分析(DTA)研究前驱体的热分解行为(TGA-SDTA851e 热分析系统,瑞士梅特勒-托利多公司,氩气气氛,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$);前驱体和热处理样品的物相和表面形貌分析在 X-射线仪(XRD;Rigaku D/MAX-gA)和扫描电子显微镜(SEM;JSM 5600 LV)上完成。

将 80%的合成材料、10%的乙炔黑和 10%的聚偏二氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铜箔上,涂层的厚度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成大小面积为 1 cm^2 的工作电极,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池,以金属锂箔为对电极, $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的 EC-DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。充放电测试采用恒流方式进行,电流密度为 $0.1\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,充放电截止电压为 $0\sim 1.0\text{ V}$ 。循环伏安测试在 $0\sim 1.60\text{ V}$ 之间以 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 示出了前驱体的热重分析(TGA)和差热分析(DTA)结果。从图中可以看出,前驱体的热失重在

约 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 完成。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的热失重是由于失去前驱体表面的吸附水所致; $200\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的热失重是由于前驱体中草酸盐的分解所致。从 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,TGA 曲线上看不到明显的热失重,相应的 DTA 曲线上有几个小的放热峰,这可能是由于 SnO 的歧化反应引起的^[12](将进一步由 XRD 得到证实)。

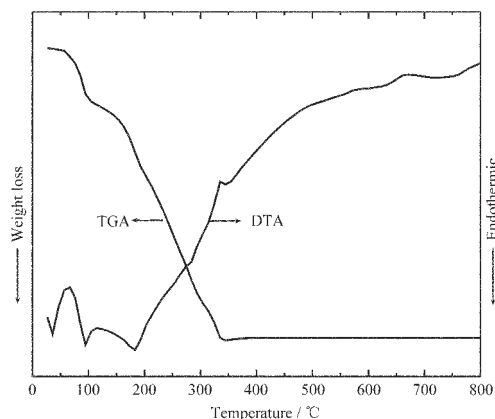


图 1 前驱体的热重和差热分析

Fig.1 TGA and DTA analyses of the precursor

2.2 结构分析

图 2 是前驱体和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理不同时间得到的样品的 X-射线衍射图。可以看到,所有的 XRD 谱上都没有 Al、B 和 P 的氧化物的衍射峰出现,说明这三种元素在锡氧化物基材料中呈无定型态。值得注意的是,前驱体和热处理样品的 XRD 图谱有着很大的区别。在前驱体的 XRD 谱中,只有对应 SnO 的

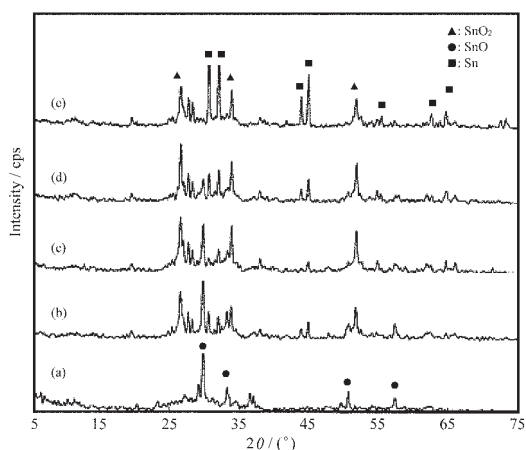


图 2 前驱体和经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理不同时间所得样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the precursor and samples annealed at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different time

(a) the precursor; (b) 2.0 h; (c) 4.0 h; (d) 6.0 h; (e) 8.0 h

衍射峰出现;而当前驱体在 400 °C 热处理时,除看到 SnO 的晶型演变外,还发现了少量 SnO₂ 和 Sn 的衍射峰。随着热处理时间的增加,SnO 所对应的衍射峰越来越弱,而 SnO₂ 和 Sn 所对应的衍射峰变得越来越强。这可能是由于下列的歧化反应导致的^[12,13]:



图 3 是在 400 °C 下热处理 4 h 得到的样品的扫描电镜图。从图上可以看到,样品颗粒比较均匀,平均粒径约为 200 nm,但也有少量的颗粒形成了团聚体。

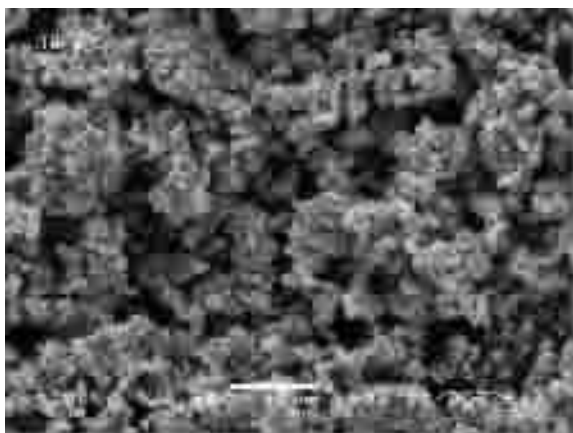


图 3 400 °C 热处理 4 h 所得样品的扫描电镜图
Fig.3 SEM image of the sample annealed at 400 °C for 4 h

2.3 电化学性质

图 4 为 400 °C 下热处理 4 h 得到的样品作为电极时的循环伏安图。图中给出了第 1、第 2 和第 30 个循环时的循环伏安曲线。从图上可以看到,第 1 个循环和以后的各次循环具有本质的区别。也就是说,

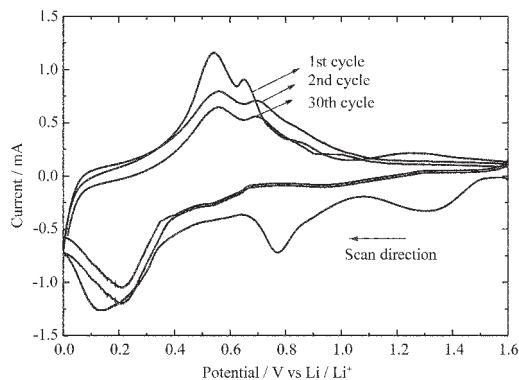


图 4 400 °C 热处理 4 h 所得样品的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of the sample annealed at 400 °C for 4 h between 0 and 1.6 V at a scan rate of 0.1 mV·s⁻¹ for the 1st, 2nd and 30th cycle

首次循环中,在 1.31 V 和 0.77 V 左右出现了两个很大的不可逆还原峰。而当电极得到充分活化后,这两个峰都不再出现。这种现象不同于单纯的 SnO₂ 和 SnO(只在 0.95 V 左右出现一个大的还原峰);而与富氧的锡氧化物基复合材料 SnB_{0.5}P_{0.5}O_{3+x} 相类似(在 1.50 V 和 0.80 V 处出现两个不可逆还原峰)^[14]。据文献报道,这两个不可逆还原峰与首次放电过程中锡氧化物的还原^[15]和锡氧化物表面的 SEI 膜的生成有关^[16]。在所有的循环中,阴极扫描时在 0.1~0.3 V 间和阳极扫描时在 0.5~0.7 V 之间出现的可逆氧化还原电对是金属锡颗粒与锂发生合金化与去合金化反应的结果。

图 5 是 400 °C 下热处理 4 h 得到的样品电极最初的 4 个充放电循环曲线。在首次放电过程中出现了两个电压平台:一个较短的平台在 1.42 V 左右;另一个较长的平台在 0.90 V 左右。这两个电压平台正好分别与循环伏安曲线(图 4)中的两个不可逆循环对应。

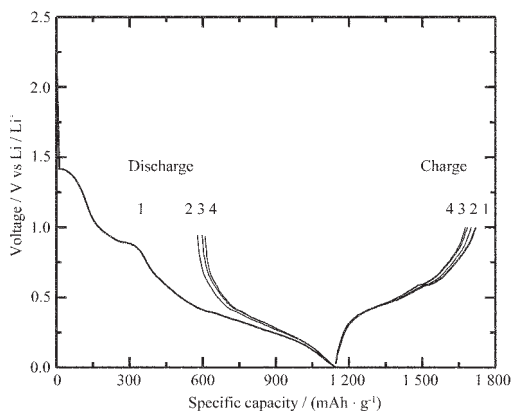


图 5 400 °C 热处理 4 h 所得样品电极最初 4 个循环的充放电曲线

Fig.5 Initial four discharge-charge curves of the sample annealed at 400 °C for 4 h at a current density of 0.1 mA·cm⁻² in the voltages between 0 and 1.0 V

图 6 给出了是 400 °C 下热处理 4 h 得到的样品电极的充电容量与循环次数的关系。从图上可知,样品电极的充电容量达到 570 mAh·g⁻¹。30 次循环后的每个循环的容量衰减率只有 0.15%,这个值比文献报道的纯的 SnO₂ 和 Sn 或者用化学方法得到的锡氧化物基材料小得多^[15]。从库仑效率来看,尽管首次循环的库仑效率只有 50%,但是第二次效率跃迁到 97.7%,以后各次循环的库仑效率都保持在 97%~99%之间。这个结果进一步说明,锡氧化物转化为金属锡以及锂-锡合金的形成发生在首次循环。而且以

后的充放电循环过程中,几乎与首次放电循环中转化的电量相同的电量储存在所生成的合金中。

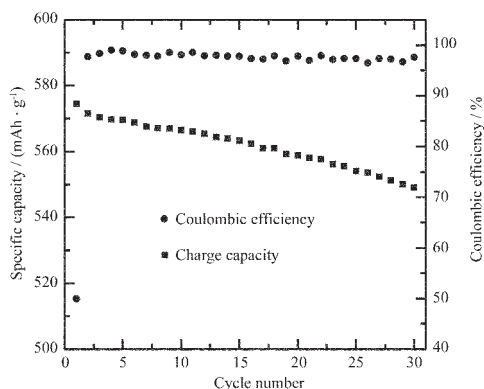


图6 400 °C热处理4 h 所得样品的充电容量与循环次数的关系

Fig.6 Relationship between charge capacity and cycle number for sample annealed at 400 °C for 4 h (current density=0.1 mA·cm⁻²)

图7 是不同热处理时间得到的样品的可逆容量和容量保持率随热处理时间的变化关系。随着热处理时间的增加,样品的可逆容量不断增加,但容量保持率却是先增大后减小。综合考虑可逆容量和循环性能两个指标,我们认为400 °C热处理4 h 得到的样品的电化学性能最好。

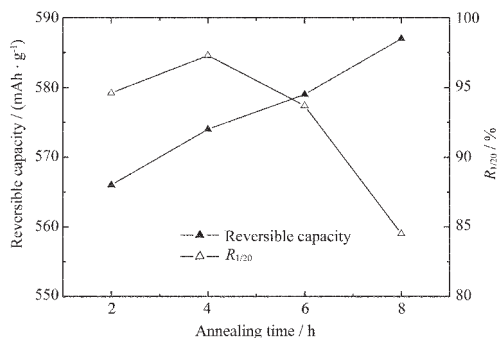


图7 热处理时间对样品可逆容量和循环性能的影响

Fig.7 Effect of annealing time on reversible capacity and cyclability of samples

图8 是400 °C热处理4 h 的样品在充放电循环过程中的交流阻抗谱图。图中小图为图8(a)的缩小。可以看出,在充放电循环进行前,即开路电位下,样品的交流阻抗谱为一个半圆与一条接近90°的直线组成,见图8(a),这是典型的离子阻塞电极的行为。此时电极的阻抗很大,说明电极在开始时的电阻很大。随着循环的进行,阻抗先变小(见8(b)和(c)),后增大(见图8(e)和(f))。说明随着循环的进行,电极得到

活化,电阻不断减小;但继续循环过程中,由于材料中金属Sn 的聚集成簇,降低了粒子之间的电接触,使电极的电阻增大。而且,交流阻抗谱的形状也随着循环的进行而发生变化,从一个半圆加一条接近90°的直线,慢慢地变成两个半圆和一条接近45°的直线。

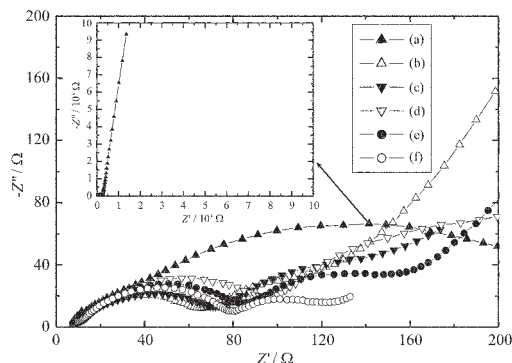


图8 400 °C热处理4 h 的样品的交流阻抗谱

Fig.8 AC impedances for sample annealed at 400 °C for 4 h

(a) before 1st cycle; (b) after 1st cycle;
(c) after 2nd cycle; (d) after 5th cycle;
(e) after 10th cycle; (f) after 20th cycle

3 结 论

采用湿化学方法合成了锂离子电池锡氧化物基负极材料。TGA-DTA、XRD 和电化学研究表明,热处理过程中由于SnO 的歧化反应,SnO 已明显的转化为SnO₂ 和金属锡。锡氧化物基材料的粒度分布比较均匀,平均粒径约为200 nm。采用湿化学方法制备的材料的充电容量达到570 mAh·g⁻¹, 经过30次循环表明其循环性能良好,每循环的容量衰减率只有0.15%,表明锡氧化物基材料有望作为新一代锂离子电池的负极材料。

参考文献:

- [1] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**,**407**: 496~499
- [2] Kim S, Ikuta H, Wakihara M. *Solid State Ionics*, **2001**,**139**: 57~65
- [3] Yu A, Frech R. *Journal of Power Sources*, **2002**,**104**(1):97~100
- [4] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *Science*, **1997**,**276**: 1395~1397
- [5] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(6): 2045~2052

- [6] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(9): 2943~2948
- [7] Courtney I A, Mckinnon W R, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(1):59~68
- [8] Huggins R A. *Solid State Ionics*, **1998**,**113**~**115**:57~67
- [9] Mohamedi M, Lee S J, Takahashi D, et al. *Electrochimica Acta*, **2001**,**46**:1161~1168
- [10] Li N, Martin C R. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**:A164~A170
- [11] HE Ze-Qiang(何则强), LI Xin-Hai(李新海), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**,**20**(1):102~106
- [12] TAO Dong-Ping(陶东平), YANG Xian-Wan(杨显万). *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **1998**,**3**(1):126~130
- [13] Moreno M S, Punte G, Rigotti G, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,**144**:81~86
- [14] Machill S, Shodai T, Sakurai Y, et al. *Journal of Power Sources*, **1998**,**73**(2):216~223
- [15] Kim J Y, King D E, Kumta P N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(12):4411~4420
- [16] Li H, Huang X J, Chen L Q. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1998**,**1**(6):241~243