



SnO₂/石墨复合材料作为锂离子电池负极材料研究

齐 智 吴 锋*

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

(国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

关键词: 锂离子电池; 复合材料; 二氧化锡

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0257-04

Nanosized SnO₂/Graphite Composite as Negative Electrode Materials for Lithium Ion Batteries

QI Zhi WU Feng*

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology,

National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081)

Abstract: Nano-scale SnO₂ powders were prepared by hydrolyzation. Graphite was poured into the SnCl₄ solution during hydrolyzation. After drying and calcining at 360 °C, the negative electrode composite material of nanosized SnO₂ and graphite was obtained. The composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The average crystallite size was in the range of 15~20 nm. Electrochemical lithium insertion/extraction was studied preliminarily on the obtained composite. The discharge capacity of nanosized SnO₂/graphite composite was found to have a high electrochemical reversible capacity for Li-ion insertion and extraction, which possessed the advantages of both higher discharge capacity of SnO₂ and lower discharge potential of graphite. In addition, the cycle capability was also improved due to the inhibiting effect of the composite against pulverization and agglomeration to a certain extent during Li-ion insertion and extraction.

Key words: Li-ion battery; composite materials; SnO₂

自从上个世纪 90 年代锂离子电池应用于便携式电器以来, 电池负极材料的研究就成为热点之一。在锂离子二次电池中商品化的负极材料均为碳材料, 其可逆容量不高, 仅为金属锂容量的十分之一左右^[1]。在电池首次充放电过程中不可避免地都要在碳负极与电解液的界面上反应形成覆盖在碳电极上的钝化薄层(SEI), 造成不可逆能量损失, 有时甚至会引起碳电极内部的结构变化和接触不良。高温下也

可能因为保护层的分解而导致电池失效或引起安全问题^[2]。而过渡金属氧化物(CoO, NiO, Fe₂O₃, CuO 和 ZnO 等)材料作为锂离子电池负极材料具有较高的比容量, 引起了人们广泛的关注^[3-6]。其中, 锡氧化物因其具有低插锂电势和高比容量的优点而备受研究者青睐, 曾被认为是锂离子电池中碳负极材料最有希望的替代物^[7-10]。然而研究表明, 锡基氧化物材料第一周不可逆能量损失都在 50% 以上, 且在锂嵌入、

收稿日期: 2004-07-05。收修改稿日期: 2004-10-20。

国家重点基础研究发展规划(No.2002CB211800); 国家基础研究重大项目前期研究专项(No.2001CCA05000); 国家自然科学基金(No.90206043)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wufeng863@vip.sina.com; Tel: 010-68912508

第一作者: 齐 智, 女, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 化学电源、电极材料等。

脱出过程中,材料本身体积的变化引起电极的“粉化”和“团聚”,从而造成对比容量和循环性等电化学性能有十分显著的影响,这在一定程度上限制了它的应用。

考虑到较小尺寸的氧化锡颗粒具有较大的比表面积和较多的活性位置,可以提供更多的锂离子快速扩散通道,而石墨又具有规则的层状结构防止金属颗粒的粉化。文献发现 SnO 与石墨复合材料具有优良的电化学嵌锂性能^[11]。因此,本文尝试将纳米级 SnO₂ 与导电石墨制备成复合材料,对其进行了结构表征及电化学性能的研究。

1 实验部分

采用醇盐水解法制备复合材料,具体的操作过程是:取 2 g SnCl₄·5H₂O、4 mL 正丁醇、8 mL 浓盐酸(36%)(所用试剂均为分析纯,天津市化学试剂三厂产)混合均匀,将 2 g 导电石墨在磁力搅拌下加入到上述溶液中直至混合均匀,在 60~70 °C 温度下烘干后,于 330~390 °C 马弗炉中焙烧 1 h,自然冷却至室温后研磨得活性物质粉末。采用 FEI Tecnai 20 型透射电镜(TEM)观察粉体形貌,用 Ragaku D/Max-III A 型 X 射线衍射仪(日本理学公司出品)对复合电极材料的物质结构进行测定,测定条件:铜 X 射线管(波长 154.050 pm),电压 40.0 kV,电流 30.0 mA,步长 0.0200°。

将复合材料(85%)与粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)(15%)混合,加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮溶液(NMP)调匀,在常温常压下均匀涂于铜箔之上使其成膜,红外灯烘干后在油压机上施以 8 MPa 的压强压成电极,于 100 °C 真空干燥箱中烘烤 12 h,剪成 0.8 × 0.8 cm² 的方形薄片得到实验用的负极极片。电池的装配在干燥氩气手套箱中进行,采用三电极体系,对电极与参比电极均为锂箔,电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)的溶液(体积比 1:1),美国 Celgard 2300 为隔膜。电池在 PCBT-138-8D-A 电池系统上进行恒流充放电实验,放电电流为 0.1 mA,放电终止电压为 0.005 V,充电终止电压为 2.0 V;在 CHI660A 电化学工作站上完成循环伏安测试,电位扫描范围为 0.05~2.0 V,扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

图 1 为材料的 XRD 谱图,SnO₂ 的衍射峰体现

的较为明显,这主要是因为 SnO₂ 包覆在石墨外面所致,峰型比较尖锐也说明经过焙烧的产物结晶良好。由 X 射线粉末衍射数据可知产物 SnO₂ 的峰位置、强度对比和计算结果与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)卡号上 41-1445 的四方相 SnO₂ 的衍射数据和文献报道结果基本一致^[12]。谱图中未出现前驱物的衍射峰,表明焙烧后 Sn(OH)₄ 已经完全分解生成 SnO₂。图 2 中 SnO₂ 的 TEM 观察表明,复合材料经过超声分散后呈现分离状态,其中 SnO₂ 晶粒呈球形,粒径分布较为均衡,分布范围较窄,团聚不明显,粒径为 15~25 nm。其中插入的 HETEM 显示,单个晶粒的结晶较为完整,层间距为 0.267 nm,基本对应于 SnO₂ 的(101)晶面间距。

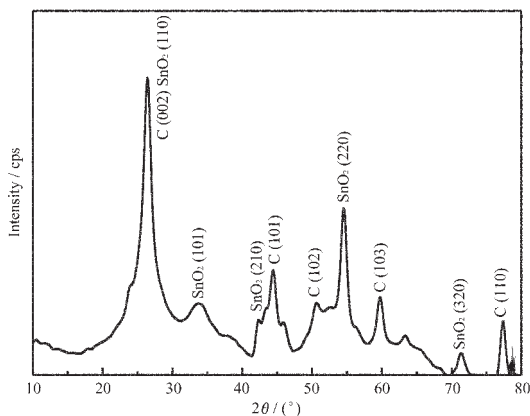


图 1 SnO₂/石墨复合材料的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of SnO₂/graphite composite

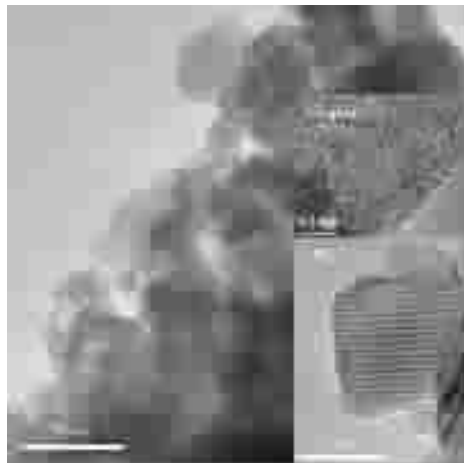


图 2 SnO₂/石墨复合材料的 TEM 图

Fig.2 TEM image of SnO₂/graphite composite

图 3 是 SnO₂/石墨复合电极材料前 2 周和第 30 周的恒电流充放电曲线,第 1 周的放电容量为 760 mAh·g⁻¹,充电容量为 421 mAh·g⁻¹,首次充放电效率为 56%。第 2 周的放电容量为 480 mAh·g⁻¹,充

电容量为 $457 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 嵌脱锂效率达 95.21%。经过 30 周的循环后, 容量几乎没有衰减, 可逆容量仍高达 $440 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于石墨材料的理论容量 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 且充放电效率保持在 97% 以上。同时可以发现, SnO₂/石墨复合电极材料的嵌锂电位较低, 主要嵌锂过程发生在 0.5 V 以下, 这与其它过渡金属氧化物相比在实际应用中具有更加明显的优势。

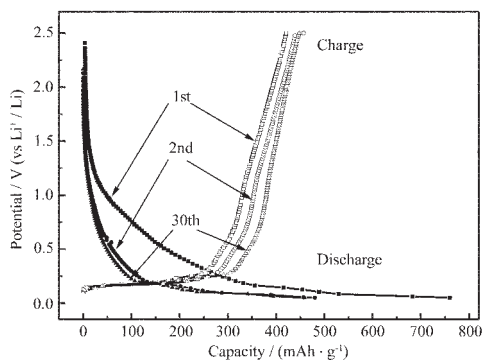


图3 SnO₂/石墨复合材料在不同循环周期的充放电曲线

Fig.3 Discharge-charge curves of SnO₂/graphite composite at different cycles

图4为纳米SnO₂/石墨电极在0.05~2.0 V(vs Li⁺/Li)范围内扫描时的循环伏安曲线。从图中可以看出所制备的复合材料具有较低的嵌锂和脱出电位, 这与图3放电曲线中的低放电电位的嵌锂过程对应。其中阴极过程在第3周明显分辨出锡的还原过程(高电位)和锂在石墨中的嵌入过程(低电位), 而阳极过程则在第1周就可以分辨出锡的氧化过程(高电位)和锂从石墨中的脱出过程(低电位)。同时, 循环伏安曲线中阳极过程中的峰面积逐渐增大后趋于稳定, 对应于图3的充电过程容量逐渐增加, 显示锂离子

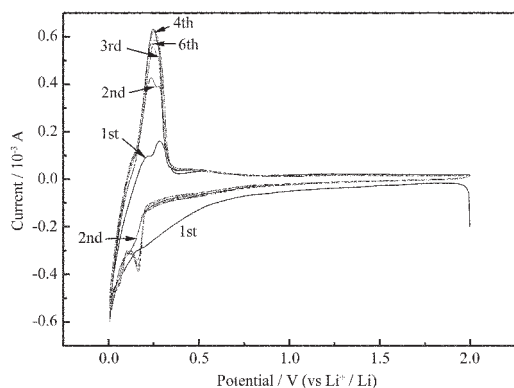


图4 SnO₂/石墨复合材料的循环伏安曲线

Fig.4 CVs curves of SnO₂/graphite composite (0.1 mV · s⁻¹)

子脱出存在一个活化过程。而阳极过程中的峰面积则逐渐减少并趋于稳定, 特别是第1周与随后的变化十分显著, 这也与图3中的放电容量变化相一致。

同时对复合电极材料的循环性能进行了考察, 在图5中给出了石墨、制备的纳米SnO₂以及本实验中复合电极材料循环容量曲线。石墨空白样的容量较为稳定, 首次为 $318 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环20周后保持在 $290 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。纳米氧化锡作为负极首次嵌锂容量高达 $1063 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这主要是因为纳米结构提供了更多的嵌锂位置, 然而随着充放电次数的增加, 容量每周都有衰减, 20周后仅余 $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这主要是纳米材料在充放电过程中发生团聚, 失去了其结构上的优势, 造成其循环性能稳定性降低。而所制备的纳米SnO₂/石墨复合材料首次嵌锂容量虽低于纳米SnO₂只有 $760 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 却具有优良的循环性能。从第2周开始到20周容量基本稳定在 $440 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右没有衰减。我们分析这主要是因为石墨的规则结构起到了骨架支撑的作用, 在一定程度上阻止了纳米SnO₂的粉化和团聚, 提高了材料的循环稳定性。另一方面, 材料的首次容量损失较高达到44%, 同样的结果可以在充放电效率曲线(图5b)中看出,

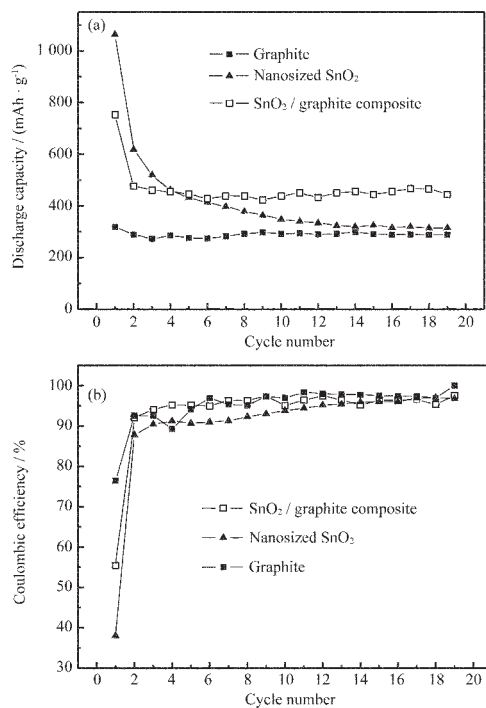


图5 SnO₂/石墨复合材料的电化学嵌/脱锂充放电循环性能

Fig.5 Cycle performance of the electrochemical lithium insertion/extraction for SnO₂/graphite composite (a) discharge capacity (b) coulombic efficiency

相对单一纳米 SnO_2 62% 的不可逆损失来说,复合材料的充放电效率提高了近 20%。石墨的首次效率可以达到 75%~85%,因此所制备的复合材料的首次效率尚有待提高。从图中也可看出从第 2 周起复合材料的库仑效率均在 90% 以上,且前 13 周均明显优于纳米 SnO_2 ,再次说明复合材料容量损失少,循环性能得到了提高。

3 结 论

采用金属醇盐水解法可以在 360 °C 的相对低温下热解得到纳米级 SnO_2 晶粒,平均粒径在 15~25 nm。在水解前加入导电石墨经过水解、干燥和焙烧即得纳米 SnO_2 /石墨复合电极材料。此种制备方法简单易行,反应容易控制,得到粉末状固体,粒径分布均匀,无明显的团聚现象。

作为锂离子电池负极材料,所制备的纳米 SnO_2 /石墨复合电极材料与单一材料相比性能有不同程度的改善。复合材料的初始容量可达 $760 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,可逆容量为 $440 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。复合材料的首次充放电效率为 56%,而单纯的 SnO_2 的首次充放电效率只有 38%,说明石墨的加入减少了容量损失。另外,复合材料具有良好的循环性能,20 周后可逆容量保持在 $440 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,且循环效率在 95% 以上,这主要是因为材料为纳米级,在提供了更多的嵌锂空间的同时减小了充放电过程中材料的体积变化,且石墨材料的规则结构防止了金属颗粒的团聚,在一定程度上改善了电池的循环性能。因此,制备的复合材料兼顾了石墨材料的稳定性和锡基氧化物材料高容量

的优点,有可能成为锂离子电池的新型负极材料。

参考文献:

- [1] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochemistry Communications*, **2003**,5(7):587~590
- [2] HUANG Feng(黄 峰), ZHOU Yun-Hong(周运鸿), YUAN Zheng-Yong(袁正勇), et al. *Dianchi(Battery Bimonthly)*, **2002**,32:298~300
- [3] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**,407:496~499
- [4] Xu J J, Jain G. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,6:A190~A193
- [5] Gao X P, Bao J L, Pan G L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,108:5547~5551
- [6] ZHENG Zhan-Feng(郑占丰), GAO Xue-Ping(高学平), PAN Gui-Ling(潘桂玲), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,20:488~492
- [7] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *Science*, **1997**,276:1395~1397
- [8] Li H, Huang X J, Chen L Q. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**,1:241~243
- [9] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,144:2045~2052
- [10] Li N C, Martin C R, Scrosati B. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**,3:316~318
- [11] Lee J Y, Zhang R F, Liu Z L. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**,3:167~170
- [12] Zhu J J, Lu Z H, Aruna S T, et al. *Chem Mater.*, **2000**,12:2557~2566