

新型锂离子电池 CaSnO_3 负极材料的湿化学制备与电化学性能

何则强^{*,1,2} 熊利芝¹ 麻明友¹ 肖卓炳¹ 吴显明¹ 黄可龙²

(¹ 吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

(² 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用湿化学方法合成了具有钙钛矿结构的 CaSnO_3 , 将其作为锂离子电池的负极活性物质, 研究了其电化学性能。结果表明, 湿化学方法制备的锡酸钙, 粒度分布集中、平均粒径在 500 nm 左右, 在 0~1.0 V 之间以 0.1 C 倍率充放电时, 其可逆容量达到 469 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且循环性能良好。经 80 次循环后的容量衰减率只有 0.57%。从首次放电容量和可逆容量来看, 锡酸钙的储锂机制与锡基氧化物材料相似, 即: 首先是结构的还原并形成金属锡; 然后金属锡与锂发生可逆的合金化与去合金化过程。锡酸钙的可逆容量、循环性能都比文献报道的块状锡氧化物或者是无定型锡基复合氧化物好, 这说明钙钛矿结构和钙离子的存在可能对改善锡基负极材料的性能是有益的。

关键词: 锂离子电池; 锡酸钙; 湿化学方法; 负极

中图分类号: O612.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)09-1311-05

Electrochemical Characterization of Novel CaSnO_3 Anode Material for Lithium Ion Batteries Prepared by Wet Chemical Route

HE Ze-Qiang^{*,1,2} XIONG Li-Zhi¹ MA Ming-You¹ XIAO Zhuo-Bing¹ WU Xian-Ming¹ HUANG Ke-Long²

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

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: CaSnO_3 with the perovskite structure was prepared by wet-chemical route and the electrochemical properties as anode material for lithium ion batteries were studied. The wet-chemical method gave narrow distributed nano-crystallites with an average size of about 500 nm for CaSnO_3 and was shown to deliver a reversible capacity of 469 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0~1.0 V, 0.1 C) with good cycling stability (the capacity loss per cycle is only 0.57% for 80 cycles). The observed capacity involved in the first discharge and the reversible capacity during subsequent charge-discharge cycles shows that the electrochemical process in CaSnO_3 is similar to other Sn-based oxide materials, namely, an initial structural reduction with Sn-metal formation followed by reversible Li-Sn alloy formation. Both the attainable capacity and its retention on charge-discharge cycling are better than the previously reported best-performing bulk Sn-oxide or ATCO starting material, which indicates that the perovskite structure and Ca-ion may play a beneficial role.

Key words: lithium ion batteries; CaSnO_3 ; wet chemical route; anode

因其有可能用于锂离子电池负极材料, 锡与锂的可逆合金化与去合金化赢得了人们的广泛关

注^[1-8]。1997 年日本富士胶片公司首先报道了作为锂离子电池负极材料用的无定型锡基复合氧化物, 其

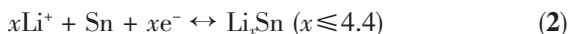
收稿日期: 2005-02-22。收修修改稿日期: 2005-04-24。

湖南省教育厅优秀青年项目(No.04B016)和中南大学博士后科学基金项目(No.2004107)资助。

*通讯联系人。E-mail: csuhzq@163.com

第一作者: 何则强, 男, 31 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 能源材料和催化材料。

可逆高达 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (相当于现在商业化石墨负极材料的近 2 倍), 从而在全世界范围内掀起了一场研究锡基负极材料的热潮^[1]。通过现场 XRD 实验, Courtney 等^[2,3]认为锂锡合金的可逆形成是这种材料可逆容量的来源; 相应地, 首次放电过程中锡氧化物的不可逆还原成金属锡和氧化锂的生成导致了这种材料的不可逆容量的产生。以锡氧化物为例, 锡基负极材料的储锂机理可以表示如下:



反应(1)所生成的纳米结构的金属锡微粒均匀分散在非活性的无定型氧化锂中。反应(2)是可逆的, 由此产生可逆的储锂容量。但是, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的形成将导致高达 300% 的体积变化, 引起电极的崩裂和粉化, 进而导致材料的电接触变差、循环过程中容量的衰减^[3,4]。因为反应(2)是在无定型氧化锂的网状结构中发生的, 那么伴随反应所产生的应力应该能够减少。但是, 据 Courtney 等^[2,3]报道, 反复的循环导致锡金属的分离并聚集成大的颗粒, 引起电极材料的失效和容量的损失。因此, 为了减轻锡基电极材料(包括无定型锡基复合氧化物)的这个缺陷, 通常采取如下措施: (1)制备具有特殊形貌的锡氧化物(如薄膜、纳米粒子或者呈无定型态), 以将体积膨胀率降到最小^[5-9]; (2)设法使合金形成在一个由不同晶系氧化物或金属间化合物(对金属锂来说可以是活性的或非活性的)或者碳的衍生物组成的网状结构中, 以阻止金属锡的分离并缓冲合金化过程中因体积膨胀所引起的应力^[2,4,8-10]; (3)选择合适的电池操作电压窗口以减少副反应的发生^[2,3,6,8]。制备薄膜电极常常需要繁杂的实验步骤, 而可重复性好、微观结构和电化学性能好的薄膜的批量生产难于实现。因此, 人们对通过简单方法就能制备的无定型锡基复合氧化物和块状不同晶系的锡氧化物更加感兴趣^[2,3,8-10]。

最近, 碱土金属锡酸盐 MSnO_3 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 作为一种介电材料, 由于其在电子工业热稳定性电容器中的应用而备受人们的关注^[11]。迄今为止, 研究者对锡酸盐的介电性质、表面结构和微观结构进行了研究^[12-13], 但对于锡酸钙作为锂离子电池负极材料的研究还未见文献报道。本文报道了用湿化学方法合成了具有钙钛矿结构的 CaSnO_3 , 将其作为锂离子电池负极材料, 研究了其电化学性能。

1 实验部分

参照文献^[14], 采用湿化学法合成了 CaSnO_3 粉末。

样品的物相分析采用 Siemens 公司生产的 X-射线自动衍射仪(Siemens D500; $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$)进行确定; 样品的表面形貌用 JEOL 公司的扫描电子显微镜(JEOL JSM-6700F)进行观察。 CaSnO_3 负极的制备是将活性物质锡酸钙、乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 70:20:10 在溶剂 NMP 中混合均匀, 然后将其均匀涂布在集流体铜箔上, 制成研究电极。以金属锂为正极、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的 EC-DEC(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配成 2025 型扣式电池。所有的电化学测试都在电化学分析系统上完成。

2 结果与讨论

图 1 是通过湿化学法制备的 CaSnO_3 样品的 XRD 图。从图中可以看到, 通过湿化学法合成了纯的 CaSnO_3 (与 31-312 号 JCPDS 卡片相符合)。

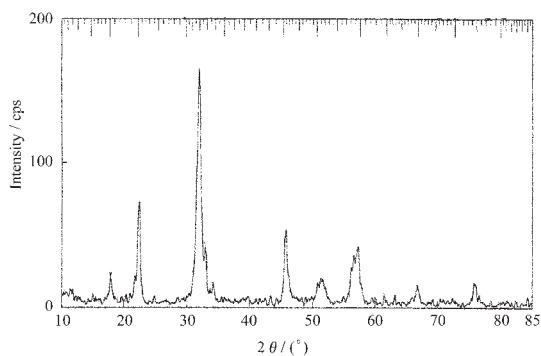


图 1 湿化学法制备的 CaSnO_3 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of CaSnO_3 prepared by wet chemical route

从合成粉末的表面形貌来看(见图 2), 该粉末粒度分布均匀, 平均粒径大约为 500 nm。

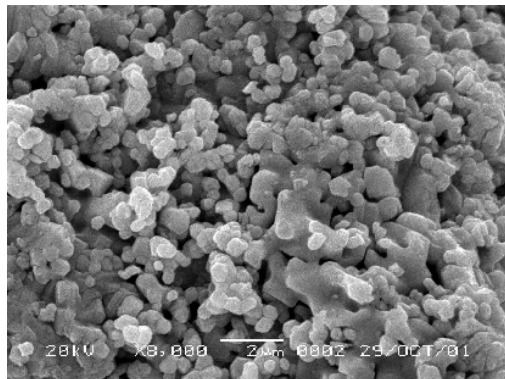


图 2 湿化学法制备的 CaSnO_3 的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of CaSnO_3 prepared by wet chemical route

图3是以 CaSnO_3 为负极、金属锂为正极组成的 Li/CaSnO_3 电池的首次充放电曲线。充放电电流倍率为 0.1 C 。从图上可以看到,放电曲线上有两个较明显的平台:一个在 1.0 V 左右,较短;另一个在 0.4 V 附近,较长。我们认为,这与大多数锡基氧化物负极相似^[2,3,6,8-10,15],首次放电过程对应着晶格的破坏和金属锡的生成:

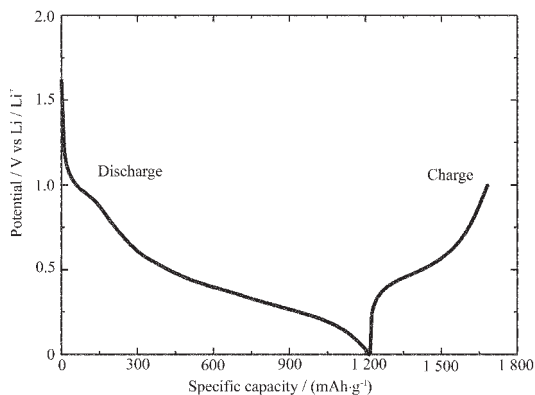
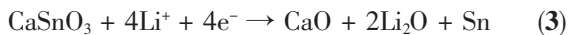


图3 CaSnO_3 电极的首次充放电曲线

Fig.3 First discharge-charge curve of CaSnO_3 anode

然后在循环过程中发生如式(2)所示的 Li-Sn 合金的可逆合金化与去合金化。 CaSnO_3 电极的首次放电容量达到 $1219\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相当于消耗 9.4 个锂,比通过反应(3)和反应(2)得到的理论值 8.4 要高一些,这可能与电极制备过程中加入了较多的导电碳从而形成更多的反应界面有关。

CaSnO_3 的首次放电曲线既不象 SnO_2 (~ 0.9)^[2,5-7] 和其它锡氧化物($1.2\sim 1.7\text{ V}$)^[2,3,8-10]都观察到了标识反应(1)和反应(3)的电化学平台,也与其它反尖晶石结构的锡基化合物如 Mg_2SnO_4 ^[9]和 Zn_2SnO_4 ^[10]的首次放电曲线不同。我们认为,在首次放电曲线上缺少其它锡基氧化物还原时应该出现的突出平台,是由于 CaSnO_3 的晶格与抗衡离子(Ca^{2+})引起的。前人研究已经表明,反应(1)和反应(3)的还原电位依赖于电化学反应所发生的网络结构和晶体结构^[8-10,15],对于 Mg_2SnO_4 已经报道在 0.15 V (vs Li)左右出现了一个放电平台。由于 Mg-O 键的强度大, MgO 不能被还原成金属 Mg ^[9]。在 CaSnO_3 中观察到的 1.0 V 处的平台可能是由于 CaSnO_3 中 XRD 没能检测到的少量 SnO_2 杂质或者是在导电碳表面形成钝化膜所致。首次充电曲线表明,在去合金化反应中脱出的金属锂数少于 $4.4(469\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1})$,说明反应(3)是不可逆的, CaSnO_3 的可逆容量来自于反应(2)。

不同充放电截止电压范围下 CaSnO_3 的循环性能如图4所示。当截止电压为 $0\sim 1.0\text{ V}$ 时, CaSnO_3 的充电容量超过 $469\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,80次循环后的每次循环的容量损失仅为 0.57% 。当截止电压上限由 1.0 提高到 1.3 和 2.0 时,充电容量增加到 487 和 $520\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;相应地,80次循环后每次循环的容量损失则分别增加到 1.16% 和 2.73% 。这充分说明充放电截止电压范围对 CaSnO_3 负极的循环性能具有重要的影响,证实了其它研究者“对于锡基化合物来说,选择合适的循环截止电压窗口是保证材料良好循环性能的关键”的结论^[3,6,8]。

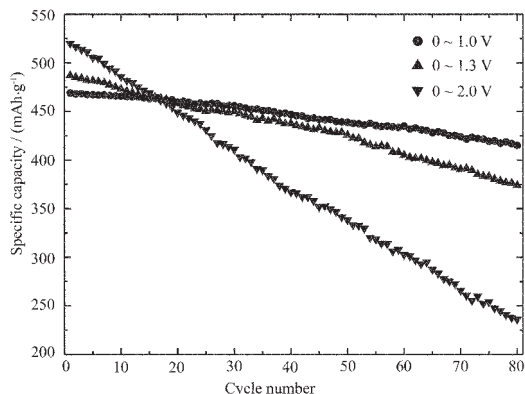


图4 不同截止电压下 CaSnO_3 电极的循环性能

Fig.4 Cyclability of CaSnO_3 anode in various potential ranges

表1列出了 0.1 C 充放电时 CaSnO_3 负极的可逆容量、容量保持率与文献报道的锡基负极材料的比较。从表1可以看到, 0.1 C 充放电时 CaSnO_3 负极稳定的可逆容量达 $469\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,远远高于石墨的理论容量($372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和文献报道无定形的锡氧化物基材料(ATCO)^[3]以及立方结构的 SnP_2O_7 ^[8](初始容量分别为 350 和 $365\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$);而 0.1 C 时,40次循环后 CaSnO_3 负极的容量保持率为 95% ,远大于

表1 CaSnO_3 负极的初始容量、容量保持率与文献报道的锡基负极材料的比较

Table 1 Comparison of initial capacity and capacity retention of CaSnO_3 and Sn-based anode materials reported

Initial capacity / (mAh·g ⁻¹)	<i>R</i> _{40V} /%	<i>R</i> _{50V} /%	Reference	
CaSnO ₃	469	95	94	This work
ATCO	350	81	—	[3]
SnP ₂ O ₇	365	—	96	[8]

Note: $R_{40\%}$ and $R_{50\%}$ represent the capacity retention of various anode materials after 40 and 50 cycles, respectively.

无定形的锡氧化物基材料 40 次循环后的容量保持率 (81%); 50 次循环后 CaSnO_3 负极的容量保持率为 94%, 与立方结构的 SnP_2O_7 在 50 次循环后的容量保持率 (96%) 相当。这充分说明采用湿化学法制备的 CaSnO_3 负极具有优秀的电化学性能。

图 5 示出了 CaSnO_3 负极最初 20 次循环的循环伏安曲线。为清楚起见, 图中只给出了前 5 次循环。循环时, 以金属锂为参比电极和对电极, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。首次阴极扫描是从开路电位 (大约 2.8 V) 开始, 然后将充放电电压窗口控制在 0~1.0 V。

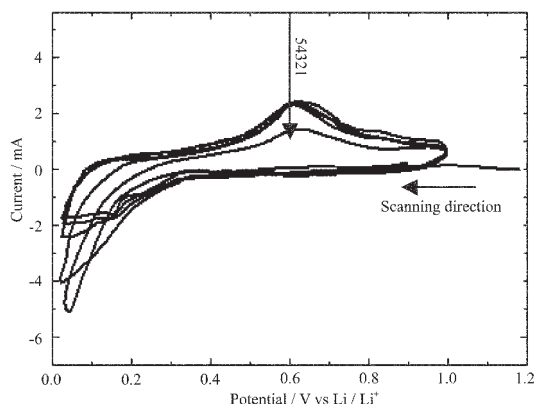


图 5 CaSnO_3 电极的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of CaSnO_3 anode

从图中可以看出, CaSnO_3 负极最初几个循环的 CV 曲线与文献报道的 ATCO 或晶态锡氧化物的 CV 曲线或微分电容曲线明显不同。首次阴极扫描在大约 0.7 V 处出现了一个十分微弱的阴极峰, 然后在 0.2 V 以下电流值迅速增加。紧接着的阳极扫描在 0.6 V 处出现了一个阳极峰, 这对应着其它锡氧化物中出现的 Li 的去合金化反应。第二次阴极扫描在 0.3 V 以下出现了一个宽峰, 但直到第三次阴极扫描到约 0.16 V 时才出现明显的阴极峰。随着循环的进行, 阴极峰轻微地向高电位移动, 而阳极峰向低电位移动。而且阴极峰和阳极峰的强度都不断增加, 直到第 10 次循环。经过 15 次循环后, 峰的强度基本不再发生变化, 说明 CaSnO_3 负极具有良好的循环稳定性。实验所观察到的阴极峰和阳极峰可以认为对应着 (2) 式所示的 Li_xSn 的可逆生成与分解, 这与充放电循环数据相一致。

从 CV 图还可以看到, 在最初的几个循环中没有明显对应合金化反应的峰出现, 这可能与在电子导电差和高度无定形的网络结构中由于生成纳米尺寸的 Sn 有关。在这种情况下, Li 只能通过周围的网络结构 (既非离子导电又非电子导电) 扩散达到 Sn

原子, 因此需要一定的扩散强度和相应的能量。随着循环的进行, 正如 Coutney 等^[2,3]所言, Sn 域相互隔离并不断长大, 直到达到一个临界值。而在这种区域中的合金化-去合金化反应更加均一, 因而导致 CV 峰的增强, 这与实验结果相一致。Chen 等在研究 $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合材料时也得到了类似的 CV 曲线^[16]。

图 6 是首次循环前和 20 次循环后 CaSnO_3 负极的交流阻抗图。从图中可以看到一个典型的半圆和一条倾斜的直线。高频区的半圆弧对应于电解质和电极界面的电荷转移反应。而斜线则代表锂离子在 CaSnO_3 电极中扩散的 Warburg 阻抗。经过 20 次循环后, 高频区的半圆弧基本上保持不变, 说明在循环过程中电荷转移阻抗变化很小, 因而 CaSnO_3 负极具有良好的循环性能。

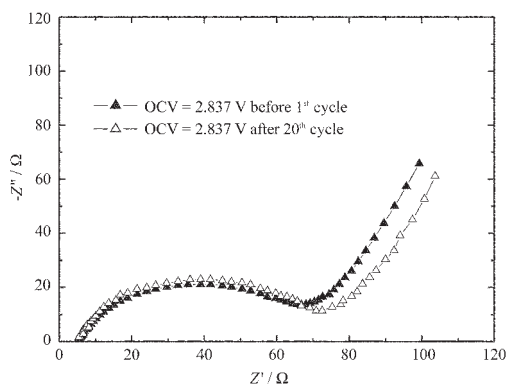


图 6 首次循环前和 20 次循环后 CaSnO_3 电极的交流阻抗曲线图

Fig.6 AC impedance curves of CaSnO_3 anode before the first and after the 20th cycles

3 结 论

通过湿化学法制备的 CaSnO_3 粒度均匀, 平均粒度在 500 nm 左右。 CaSnO_3 具有与其它锡基氧化物材料相似的储锂机理, 即: 首先是 CaSnO_3 中的 Sn^{4+} 发生结构还原成 Sn, 然后 Sn 与金属锂发生可逆的合金化反应。由于 CaSnO_3 的晶体结构和抗阳离子 (Ca^{2+}) 的作用, 两个反应都发生在 0.3 V 以下。湿化学法制备的 CaSnO_3 负极表现出比文献报道的块状锡氧化物和无定形氧化物更高的可逆容量 (高达 $469 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和更好的循环性能, 说明钙钛矿结构和 Ca^{2+} 离子对改善材料的电化学性能起了有益的作用。

参考文献:

- [1] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *Science*, **1997**, **276**:

- 1395~1397
- [2] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144** (6):2045~2052
- [3] Courtney I A, Mckinnon W R, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(1):59~68
- [4] Winter M., Besenhard J O. *Electrochimica Acta*, **1999**, **45**(1): 31~50
- [5] Liu W F, Huang X J, Wang Z X., et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(1):59~62
- [6] Mohamedi M, Lee Seo-Jae, Takahashi D, et al. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**(8):1161~1168
- [7] Li Naichao, Martin C R, Scrosati B. *J. Power Sources*, **2001**, **97~98**:240~243
- [8] Behm M, Irvine J T S. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47** (11): 1727~1738
- [9] Connor P A, Irvine J T S. *J. Power Sources*, **2001**, **97~98**: 223~225
- [10] Belliard F, Connor P A, Irvine J T S. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:163~167
- [11] Azad A M, Hon N C. *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, **270**(1~2):95~106
- [12] Mandal K D, Sastry M S, Parkash O. *J. Mater. Sci. Letters*, **1995**, **14**(17):1412~1413
- [13] Upadhyay S, Parkash O, Kumar D. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, **16**(16):1330~1332
- [14] HE Ze-Qiang, LI Xin-Hai, LIU En-Hui, et al. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, **2003**, **10**(3):195~197
- [15] Connor P A, Irvine J T S. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**(18): 2885~2892
- [16] Chen F, Shi Z, Liu M. *Chem. Commun.*, **2000**, **21**:2095~2096