

锂离子电池用 SnO_2 -聚苯胺复合负极材料的制备与表征

何则强^{*,1,2} 刘文萍¹ 熊利芝^{1,2} 舒 晖² 吴显明¹ 陈 上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: 以苯胺、过硫酸铵和 SnO_2 为原料通过微乳液聚合法合成了 SnO_2 -聚苯胺的复合材料, 并通过 X-射线衍射、红外吸收光谱、扫描电镜和电化学测试等手段对所得复合材料进行了表征与分析。结果表明, 复合材料中的聚苯胺是无定形的, 聚苯胺在反应过程中沉积在 SnO_2 颗粒上形成 SnO_2 被聚苯胺包裹的复合材料。电化学测试说明, 该复合材料的首次容量达到 $657.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 80 次循环后每次循环的容量衰减率仅为 0.092%。

关键词: SnO_2 ; 聚苯胺; 锂离子电池; 微乳液聚合法

中图分类号: O611.62; O614.43²; O646.54

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0813-04

Synthesis and Characterization of SnO_2 -polyaniline Composite as Anode for Lithium Ion Batteries

HE Ze-Qiang^{*,1,2} LIU Wen-Ping¹ XIONG Li-Zhi^{1,2} SHU Hui²

WU Xian-Ming¹ CHEN Shang¹ HUANG Ke-Long²

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

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

Abstract: The SnO_2 -polyaniline (SnO_2 -PAN) composite was prepared by microemulsion polymerization method using aniline, ammonium peroxodisulfate and SnO_2 as starting materials. The SnO_2 -PAN was confirmed by IR, XRD, SEM and electrochemical tests. Results show that PAN in the composites is amorphous. The PAN formed in the reaction is deposited preferentially on the SnO_2 particles giving a SnO_2 -PAN composite, in which the SnO_2 is coated with the PAN. SnO_2 -PAN composite shares reversible capacity of $657.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and the capacity loss per cycle is only 0.092% after 80 cycles.

Key words: SnO_2 ; polyaniline; lithium ion battery; microemulsion polymerization method

氧化锡和锡基复合氧化物作为第四代锂离子电池负极材料, 由于其可观的体积比容量和质量比容量、较低的插锂电位等材料特性受到研究者的广泛关注^[1-5]。但是, 当这种材料进行插锂和脱锂反应时伴随着巨大的体积膨胀和收缩, 由于机械应力的产生致使材料维度不稳定, 电极发生粉化、崩裂, 电极颗粒之间失去电接触, 导致电极容量的衰减^[6-8]。为了减小这种容量的衰减, 研究者报道了将金属锡或

氧化锡与石墨或碳复合, 由于导电碳材料的网络结构的存在可以有效地保证电极反应时锡颗粒之间的电接触^[9-13]。

最近, 导电聚合物被用来作为锂离子电池正、负极材料的添加剂以改善其电化学性能^[14-16]。导电聚合物复合材料具有良好的充放电性能, 表明导电聚合物可以作为电极颗粒之间的网络结构以保证其电接触。然而, 目前为止, 将导电聚苯胺(PAN)作为氧化

收稿日期: 2006-11-27。收修改稿日期: 2007-02-01。

国家自然科学基金项目(No.20376086)、中国博士后科学基金项目(No.2005037700)和中南大学博士后科学基金项目(No.2004107)。

*通讯联系人。E-mail: csuhzq@163.com

第一作者: 何则强, 男, 32 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 能源材料与催化材料。

锡基锂离子电池负极材料的添加剂, 还没有文献报道。本文采用微乳液聚合法制备了 SnO_2 -聚苯胺复合材料, 研究了其作为锂离子电池负极材料时的电化学性质。

1 实验部分

1.1 SnO_2 -聚苯胺的制备

称取 0.5 g 十二烷基苯磺酸钠置于 500 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水溶解, 用盐酸调节其 pH 值在 1~2, 取 22.5 g 苯胺单体, 将此苯胺单体慢慢滴入盛有十二烷基苯磺酸钠溶液的烧杯中, 同时剧烈搅拌。再按照 $n_{\text{SnO}_2}:n_{\text{苯胺}}=2:5$ 加入自制的 SnO_2 粉末^[18]和质量约为 2 倍于十二烷基苯磺酸钠的正丁醇, 剧烈磁力搅拌 45 min, 形成微乳液, 用冰水冷却备用。按照 $n_{\text{苯胺}}:n_{\text{过硫酸铵}}=1:1$ 取适量过硫酸铵, 用 100 mL 去离子水溶解, 再将其转入一恒压滴管中。装好恒温搅拌装置, 往上述盛有苯胺单体的烧杯中缓缓滴加过硫酸铵溶液, 1 h 滴完, 反应前 3 h 保持反应温度在 10 °C 左右。反应 6 h 完成, 产物用与烧杯溶液等体积的丙酮破乳, 抽滤, 再用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和去离子水反复洗涤滤饼至滤液澄清, 将洗涤后的滤饼置于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 研磨得到墨绿色的 SnO_2 -聚苯胺(SnO_2 -PAn)复合材料粉末。

1.2 SnO_2 -聚苯胺的表征

采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外谱仪对样品进行红外光谱研究($3\ 600\sim 400 \text{ cm}^{-1}$; 分辨率: 0.3 cm^{-1})。采用日本 Rigaku 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行物相分析(Cu $K\alpha$ 辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02° , 扫描速度 $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 (2θ) 为 $10^\circ\sim 90^\circ$)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope(SEM)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。

1.3 SnO_2 -聚苯胺的电化学性能测试

将质量分数为 80% 的合成材料、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(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 $100 \mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm^2 的工作电极, 在 60 °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, 电流倍率为 0.1C, 充放电截止电压为 0~1.0 V。本文中放电过程是指锂离子嵌入到电极材料的过程, 而充电过程是指锂离子脱出电极材料的过程。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射图

图 1 为 SnO_2 、PAn 和 SnO_2 -PAn 的 X 射线衍射图。从图中可以看出, SnO_2 谱线与四方晶系的 SnO_2 (JCPDS No.41-1445)谱线相符, 表明所制备粉末为四方晶形的 SnO_2 , 纯度较高, 晶形较单一。各衍射峰有明显的宽化, 表明所得 SnO_2 粉体颗粒较小。复合材料的 X 射线衍射图与 SnO_2 的相似, 但未出现本征态聚苯胺的 X 射线衍射峰, 这表明复合材料中聚苯胺组分是以无定形的形式存在, 这可能是由于聚苯胺沉积在 SnO_2 颗粒表面而结晶不好所致^[19]。

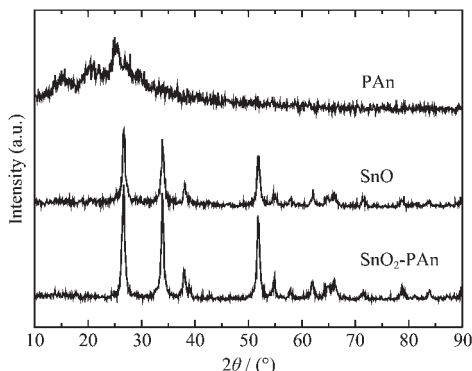


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

2.2 红外光谱

图 2 为纳米 SnO_2 、本征态聚苯胺和 SnO_2 -PAn 复合材料的红外光谱图。从图中可以看出, SnO_2 在 $3\ 480$ 、 $1\ 600\sim 1\ 400$ 、 627 cm^{-1} 处有 3 个吸收峰, 其中 $3\ 480 \text{ cm}^{-1}$ 处为 -OH 的特征峰, 这可能是因为 SnO_2 粉体表面吸附了空气中的水分的缘故; 627 cm^{-1} 处强吸收峰为 SnO_2 的 Sn-O 伸缩振动吸收峰。在本征态聚苯胺的红外光谱图上, 813 、 $1\ 134$ 、 $1\ 296$ 和 $3\ 460 \text{ cm}^{-1}$ 等处出现较强的吸收峰, 和文献^[20,21]非常相近。它们分别对应于二取代苯的 C-H 面外弯曲振动、醌环伸缩振动、C-N 伸缩振动和 N-H 伸缩振动; $1\ 581 \text{ cm}^{-1}$ 处为醌环骨架振动, $1\ 497 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动。在复合材料的红外光谱上, 在 630 cm^{-1} 左右也有个宽的 SnO_2 吸收峰, 但是强度不是很大; $1\ 572 \text{ cm}^{-1}$ 为醌环的伸缩振动吸收峰, 透过率为 49.4%; $1\ 494 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环伸缩振动峰, 透过率为 45.4%, 两峰的强

度比约为 1:1,说明产品中的聚苯胺的结构为理想的翠绿亚胺结构^[20],2 个峰与 PANI-EB 相比有所红移,说明掺杂的质子在醌环上,而不是在苯环上,质子电荷通过离域分散到附近的苯式结构上,实现了电荷在整个分子链上一定的均化作用,使得苯环和醌环结构的红外吸收红移。在约 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为醌环-苯环-醌环结构单元上的 C-N 弱伸缩振动吸收峰,由此可以判断聚苯胺掺杂的程度,它会随着聚苯胺的质子化而消失^[19],通过质子化,醌环转变为苯环。从图中看出,复合材料红外光谱图上 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现明显的峰,说明样品被盐酸掺杂得较理想。另外,掺杂态的聚苯胺的另一个特征是在约 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处出现强而宽的吸收峰,在 SnO_2 -PAn 的红外光谱图上, $1\,134\text{ cm}^{-1}$ 处出现了强而宽得吸收峰,表明所得复合材料中的聚苯胺处于一定程度的掺杂态。

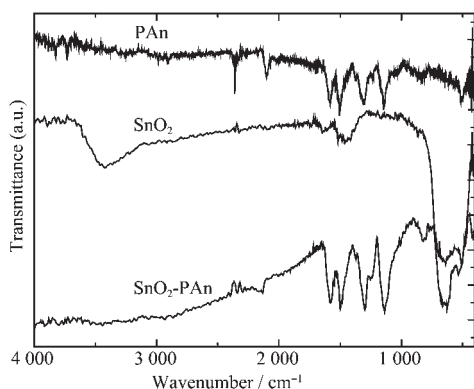


图2 样品的红外光谱图

Fig.2 IR Spectra of samples

2.3 扫描电镜图

图3是纳米 SnO_2 粉末和 SnO_2 -PAn 复合材料的扫描电镜图。从图3(a)上可以看到,纳米 SnO_2 粉末由平均粒径为 $15\sim 20\text{ nm}$ 的球形颗粒组成,颗粒之间有一定程度的团聚现象,这可能与纳米颗粒的高活性有关。当 SnO_2 与聚苯胺复合后,球形 SnO_2 颗粒

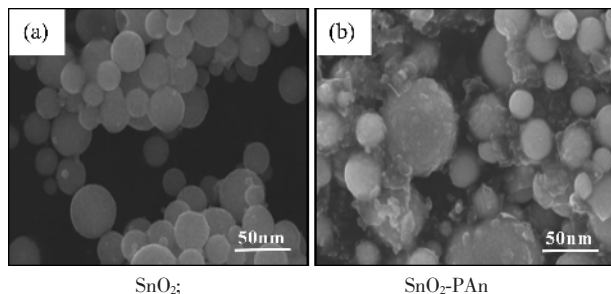


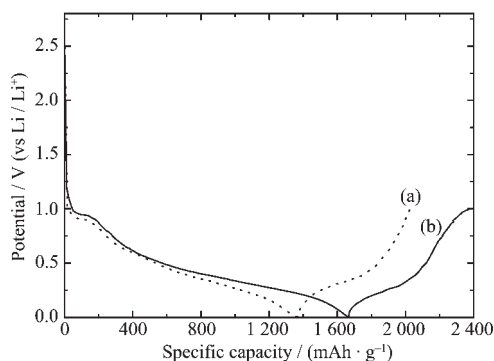
图3 样品的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of samples

表面上涂上了一层多孔的纳米聚苯胺颗粒。这层导电的纳米聚苯胺颗粒将有助于改善电极过程中 Sn 颗粒之间的电接触^[17],提高纳米 SnO_2 的循环性能。为了说明聚苯胺对 SnO_2 导电性的改善作用,我们对纳米 SnO_2 、聚苯胺和 SnO_2 -PAn 复合材料的电导率进行了测试。结果表明,纳米 SnO_2 、聚苯胺和 SnO_2 -PAn 复合材料的电导率分别为 2.28×10^{-4} 、0.11 和 $0.24\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,说明在 SnO_2 被聚苯胺包覆后电导率确实提高了。

2.4 电化学性能测试

图4为纳米 SnO_2 和 SnO_2 -PAn 复合材料的首次放电和充电曲线。由图可知,纳米 SnO_2 和 SnO_2 -PAn 复合材料的充放电曲线极其相似,表明二者具有相同的储锂机理。在首次放电曲线上出现了2个较为明显的放电平台,第1个在 0.9 V 左右,被认为是 SnO_2 的还原和 SEI 膜的形成;第2个发生在 $0\sim 0.5\text{ V}$ 之间,代表锂与锡的合金化过程,即 Li^+ 离子的嵌入过程。而从首次充电曲线来看,在 $0\sim 0.5\text{ V}$ 有一个明显的平台,对应于锂的去合金化过程,即通常所说的锂离子的脱嵌过程。

图4 纳米 SnO_2 (a)和 SnO_2 -PAn (b)负极的首次充放电曲线Fig.4 First discharge-charge curves of nano- SnO_2 (a) and SnO_2 -PAn (b) anode

比较二者的充放电曲线还可发现, SnO_2 -PAn 复合材料具有比纳米 SnO_2 更长的充放电平台,这可能是因为 SnO_2 被导电聚苯胺包覆后,电极颗粒的反应活性增大,极化效应减弱的缘故^[22]。

图5是纳米 SnO_2 和 SnO_2 -PAn 复合材料的循环性能测试图。 $0.1\text{C}(70\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$ 充放电时,纳米 SnO_2 的比容量达 $702.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过80次循环后,纳米 SnO_2 的比容量降低为 $577.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均每次循环的容量衰减率 0.22% 。相同条件下充放电时, SnO_2 -PAn 复合材料的比容量为 $657.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过80次

循环后, $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 复合材料的比容量仍保持在 $609.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次循环的容量衰减率 0.092% 。可见, $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 复合材料比纳米 SnO_2 具有更好的循环性能。这主要是因为纳米 SnO_2 被导电聚苯胺包覆后, 改善了 SnO_2 颗粒之间的电接触^[17]。

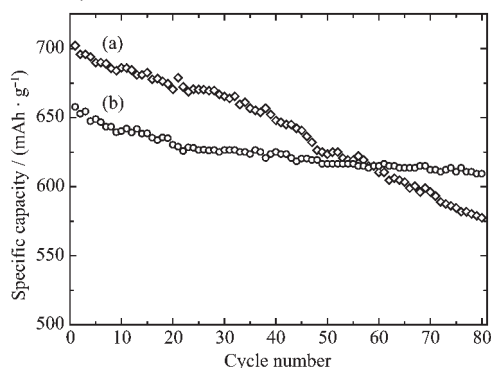


图 5 纳米 SnO_2 (a) 和 $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ (b) 负极的循环性能

Fig.5 Cyclability of nano- SnO_2 (a) and $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ (b) anode

图 6 是经 80 次循环后 $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 电极的交流阻抗图。交流阻抗谱中只出现 1 个半圆和 1 条接近 45° 直线, 高频区的半圆是电极与电解质溶液之间的电荷转移反应所引起^[23]。低频区的斜线则是与锂在固相电极内扩散有关的 Warburg 阻抗^[24]。

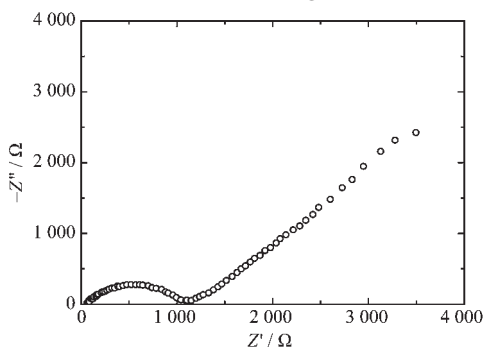


图 6 $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 负极的交流阻抗图

Fig.6 AC impedance diagram of $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ anode

3 结 论

以十二烷基苯磺酸为乳化剂、正丁醇为助乳化剂, 采用微乳液聚合法制备了 $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 胺复合材料。用红外光谱、X-射线衍射、扫描电镜等分析手段对合成的 $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 复合材料进行了表征和分析。结果表明, 聚苯胺均匀地包覆在 SnO_2 颗粒的表面, 有效地保证了电极过程中 Sn 颗粒之间的电接触, 改善了纳米 SnO_2 的循环性能。 $\text{SnO}_2\text{-PAn}$ 复合材料的首次容量达到 $657.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 80 次循环后容量保持率达到 0.092% , 表明该复合材料可能成为一种优良的锂离子电池负极材料。

参考文献:

- [1] Idota Y, Matsufuji A, Maekawa Y, et al. *Science*, **1997**, **276**: 1395~1397
- [2] Courtney A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(6):2045~2052
- [3] Courtney A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(9):2943~2948
- [4] He Z Q, Li X H, Xiong L Z, et al. *Materials Chemistry & Physics*, **2005**, **93**(2~3):516~520
- [5] HE Ze-Qiang(何则强), XIONG Li-Zhi(熊利芝), XIAO Zhuo-Bing(肖卓炳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2006**, **22**(2):253~257
- [6] Yang J, Winter M, Besenhard J O. *Solid State Ionics*, **1996**, **90**(4):281~287
- [7] Besenhard J O, Yang J, Winter M. *J. Power Sources*, **1997**, **68**(1):87~90
- [8] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. *Adv. Mater.*, **1998**, **10**(10):725~763
- [9] Lee J Y, Zhang R, Liu Z. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2000**, **3**(4):167~170
- [10] Read J, Foster D, Wolfenstine, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **96**(2):277~281
- [11] MA Ming-You(麻明友), HE Ze-Qiang(何则强), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **2005**, **15**(5):793~798
- [12] QI Zhi(齐智), WU Feng(吴锋). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**, **21**(2):257~260
- [13] Balan L, Schneider R, Willmann P, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **161**(1):587~593
- [14] Guo Z P, Wang J Z, Liu H K, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **146**(1~2):448~451
- [15] Du Pasquier A, Orsini F, Gozdz A S, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **81**(1~2):607~611
- [16] Veeraraghavan B, Paul J, Hala B, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **109**(2):377~387
- [17] Fu L J, Liu H, Zhang H P, et al. *Electrochemistry Communications*, **2006**, **8**:1~4
- [18] HE Ze-Qiang(何则强), XIONG Li-Zhi(熊利芝), MA Ming-You(麻明友), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**, **21**(11):1691~1696
- [19] SHENG Yu(生瑜), CHEN Jian-Ding(陈建定), ZHU De-Qin(朱德钦), et al. *Fuhe Cailiao Xuebao(Acta Materiae Compositae Sinica)*, **2004**, **21**(4):1~7
- [20] MA Li(马利), CHEN Yun(陈云), LIU Jia-He(刘家合), et al. *Baozhuang Gongcheng(Packaging Engineering)*, **2005**, **26**(1):57~58
- [21] WANG Geng-Chao(王庚超), SU Jing(苏静), ZHANG Min-Lu(张敏璐), et al. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Polymer Materials Science & Engineering)*, **2004**, **20**(3):53~56
- [22] Liu W F, Huang X J, Wang Z X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(1):59~62
- [23] Macdonald J R. *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons Eds., **1987**, 69
- [24] Aurbach D, Ein-Eli Y, Chusid O et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(3):603~610