

碳包覆纳米 SnO_2 锂离子电池负极材料合成及其性能研究

杨同欢, 郭永榔, 周学酬, 刘永梅

(福州大学 化学化工学院, 福州 350108)

摘要: 采用热解 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和淀粉混合物制备碳包覆纳米 SnO_2 的方法合成了无定形碳包覆纳米 SnO_2 . 采用 XRD、SEM、TEM、STEM-EDX 以及充放电测试等手段对其结构、形貌和性能进行表征. 结果表明, 样品材料中无定形碳呈薄片状, 被包覆的纳米 SnO_2 (20~50nm) 均匀分布在片状无定形碳中. 产物中 SnO_2 与碳的不同比例影响了产物的性能, 样品 (SnO_2 : C = 1:1) 首次循环的可逆比容量达到 $404\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次循环内无明显衰减.

关键词: 锂离子电池; 负极; SnO_2 ; 无定形碳包覆

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

Preparation of Amorphous Carbon-coated Nano-scale SnO_2 and its Performance for Anode Material of Lithium Ion Secondary Battery

YANG Tong-Huan, GUO Yong-Lang, ZHOU Xue-Chou, LIU Yong-Mei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Amorphous carbon-coated nano-scale SnO_2 powders were prepared by pyrolyzing the mixtures of starch and $\text{Sn}(\text{OH})_4$. The structure, morphology and properties of the sample were investigated by XRD, SEM, TEM, STEM-EDX and discharge-charge cycle. The results of XRD, SEM, TEM and STEM-EDX show that amorphous carbon of the sample is flaky and amorphous Carbon-coated SnO_2 particles (20-50nm) are distributed in amorphous carbon uniformly. The results of discharge-charge cycle show that the different proportions between SnO_2 and amorphous carbon lead to different discharge-charge performances. The specific capacity of the sample (SnO_2 : C = 1:1) reaches 404mAh/g which is even stable in twentieth cycle.

Key words: lithium-ion battery; anode; SnO_2 ; amorphous carbon-coated

随着信息技术的迅速发展, 各种便携式电子产品应运而生, 锂离子电池因其高电压、高比能量、长寿命、低污染等优点而成为各种电子产品的首选电源. 同时, 锂离子电池在国防工业、空间技术、电动汽车等领域也具有广泛的应用前景和发展空间.

目前商业锂离子电池主要采用碳材料作为负极活性物质. 人们对碳材料做了比较多的研究工作, 从无定形碳到天然石墨, 都进行了制备方法、表面修饰等多方面研究, 但由于受到理论比容量 (372mAh/g) 的限制, 碳负极材料的比容量很难进一步提高. 金属氧化物与合金具有较高的容量, 已引起研究人员的极大兴趣, 如 SnO_2 、 CoO 、 CuO 、 SnCu 、 SnNi 、 SnCo 等^[1-8]. 其中, 锡的氧化物因为具有高比容量和低嵌锂电势而倍受关注, 曾被认为是碳负极材料最有希望的代替物^[9-12], 但它也存在一些缺点, 如首次充放电过程中

体积膨胀高达 50% 以上, 循环期间锂离子的反复嵌入与脱出过程中易出现“粉化”和“团聚”现象, 这些都导致锡的氧化物电化学性能迅速下降, 从而限制了它在锂离子电池中的广泛应用.

锡氧化物的制备方法和晶粒尺寸对材料的性能有明显的影 响, 小颗粒的纳米氧化锡具有更大比表面积和更多的活性位置. 采用碳包覆的方法可以缓冲氧化锡材料的体积变化, 并阻止氧化锡颗粒在锂离子嵌脱过程中的团聚. 本工作采用一种新方法制备碳包覆纳米 SnO_2 , 并表征材料, 同时将碳包覆纳米 SnO_2 作负极材料组装模拟电池进行了电化学性能测试.

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 10mL 3wt% 的 NaOH (A. R.) 去离子水溶液加入 20mL 乙二醇 (A. R.) 中, 然后在搅拌下, 加入到 20mL 8.5wt% SnCl_4 (A. R.) 的乙二醇溶液中. 所得混合液在 170 ~ 180℃ 下加热搅拌回流 3h, 得到浅黄色混浊液体, 向产物中加入 10mL 25% 的可溶性淀粉 (A. R.) 水混合液, 搅拌均匀后在 80℃ 下干燥.

氮气氛下, 干燥产物在 450℃ 下 3h 后升温到 700℃ 再恒温 1h, 升温速度 5℃/min, 自然冷却后研磨得到黑色粉末, 将其再次洗涤、干燥.

1.2 材料的表征

样品表征采用 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰, Philips XPert Pro MPD, 条件为铜靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$)、扫描电镜 (SEM, 荷兰, Philips-FEI XL30 ESEM-TMP)、透射电镜 (TEM, 美国, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 200KV). 电化学测试用 Land 充放电测试仪.

1.3 模拟电池制作

将制得的活性物质、高导碳 (BP2000)、粘结剂 (聚偏氟乙烯 PVDF) 以 85:10:5 的比例加入适量 N-甲基吡咯烷酮混合均匀, 并均匀涂布在用砂纸粗化过的铜箔 ($\phi 15\text{mm}$) 上, 制得极片在 120℃ 下真空干燥 5h, 用 6MPa 压片. 模拟电池制作在手套箱中进行; 金属锂片 (99.9%) 为对电极, 聚丙烯微孔膜 (Celgard2320) 为隔膜, 1mol/L LiFP_6 的 EC + DMC (体积比 1:1, EC; Ethylene Carbonate; DMC; Dimethyl carbonate) 电解液. 电池在 25℃ 下进行充放电, 电压范围为 0 ~ 1.5V, 电流密度为 100mA/g.

2 结果与讨论

图 1 给出了合成样品 ($\text{SnO}_2 = 50\text{wt}\%$) 的 XRD 图谱. 由数据可知, 产物存在明显的四方相 SnO_2 峰 (JCPDS 卡号 41-1445) 和较弱的金属 Sn 峰 (JCPDS 卡号 04-0673), 表明在淀粉碳化过程中, 有少部分 SnO_2 被裂解的碳还原生成 Sn. 在该合成样品中, 没有出现淀粉裂解碳衍射峰, 由谱图基线的波动及 $5^\circ < 2\theta < 20^\circ$ 的基线增大, 表明该裂解碳为无定形结构.

图 2 为合成样品的扫描电镜图像, 从图中可以看出无定形碳呈片状. 图片中部的白色线段是一坚直的片状材料, 厚度 $< 0.5\mu\text{m}$. 从图片左侧看到的小片无定形碳厚度更薄, 且厚度随片的尺寸减小而减小. 图 3 是样品的透射电镜图像, 可以看出在大的片状无定形碳上均匀分布有许多颗粒, 大小约 20 ~ 50nm, 经扫描透射电镜 X 射线能谱 (STEM-EDX, 电子束 $\phi 1\text{nm}$) 对样品进行定点的元素分析, 上方白色圆圈内为碳元素, 下方圆圈内主要成分是 Sn、C、O 元素, 这表明片状无定形碳中包覆了纳米 SnO_2 颗粒. 由于在 450℃

下, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 先热解生成 SnO_2 , 而后在 700℃ 下裂解生成无定形碳, 所以可以认为 SnO_2 被具有片状结构的无定形碳包覆. 样品中, 纳米尺寸的 SnO_2 颗粒膨胀时, 由于整体尺寸小而内部应力较小, 不容易出现“粉化”现象, 具有更好的循环性能^[13]. 而片状碳比表面积较大, 为 Li^+ 的嵌入和脱出提供足够的通道; 同时

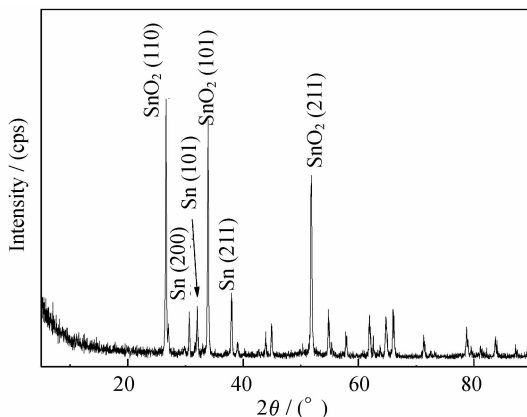


图1 合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of synthesized specimen

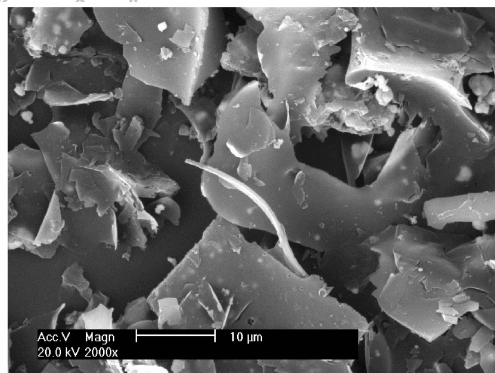


图2 合成样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of synthesized specimen

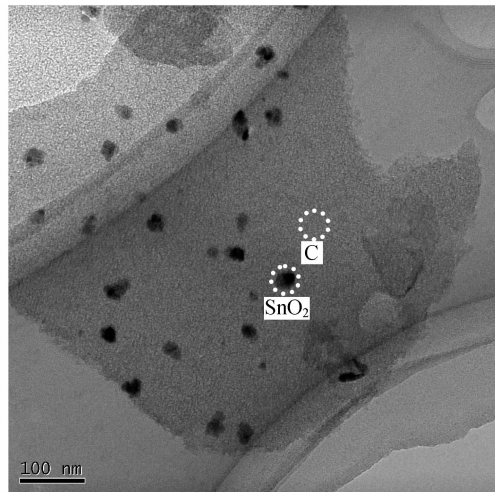


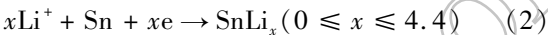
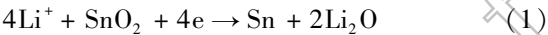
图3 合成样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of synthesized specimen.

White circles show the analyzed points by STEM-EDX

这种结构也使 SnO₂ 受到周围无定形碳的二维束缚,在充放电循环中发生“膨胀”时,主要在垂直于片状平面的第三维方向上发生,而在粒状包覆结构中则因为包覆材料各个方向束缚力相同,发生三维方向膨胀.在片状无定形碳包覆纳米 SnO₂ 中,碳可以起到骨架的支撑作用,同时也提供了电子和 Li⁺ 的传递通道,这种结构维持了 SnO₂ 及其后续反应产物的空间位置的稳定性,可有效地缓解 SnO₂ “膨胀”的影响并抑制“团聚”现象.

图 4 是碳包覆 SnO₂ 作为负极材料装配模拟电池的充放电容量和库仑效率变化曲线.第 1 次循环放电容量为 796mAh/g,充电容量为 404mAh/g,首次库仑效率为 51%.第 2 次循环的放电容量为 444mAh/g,充电容量为 422mAh/g,库仑效率为 95%.该样品前 20 次循环容量衰减很小,第 20 次仍保持 410mAh/g,明显高于石墨材料的理论容量 372mAh/g,且库仑效率保持在 97% 以上.初始 2 次循环的放电容量大幅下降是因为第一次放电过程中 SnO₂ 和 Li⁺ 间先发生不可逆的置换反应,生成金属 Sn 和非晶体 Li₂O (式(1));而后续循环的放电容量基本稳定,这对应于 Sn 和 Li⁺ 发生可逆的合金化过程 (式(2))^[14-16].



从图中可以看出,初始几次循环容量略有上升,这可能是因为开始的几次循环中无定形碳开始出现稳定的嵌锂通道过程,包覆在碳层中的 SnO₂ 的容量逐渐激活.库仑效率在充放电过程中也略有上升,表明嵌入的锂基本可以顺利脱出.碳包覆 SnO₂ 负极材料的循环容量衰减小,表明样品的结构对 SnO₂ 负极材料的电化学性能有明显改善.

图 5 是淀粉裂解无定形碳、纳米 SnO₂ 和不同比例无定形碳包覆 SnO₂ 作为负极材料装配电池的可逆循环容量.图中无定形碳负极容量基本稳定在 100mAh/g 左右,纳米 SnO₂ 负极容量从 717mAh/g 迅

速下降,第 20 次循环容量降至 148mAh/g,碳包覆 SnO₂ (50wt%) 负极容量比较稳定 (410mAh/g 左右),没有出现明显的容量衰减,而 SnO₂ 含量提高到 66wt% 后,容量出现明显下降,从 514mAh/g 下降到第 17 次循环的 380mAh/g,然后容量比较稳定.

在循环过程中,纳米 SnO₂ 负极容量迅速下降是由于“粉化”和“团聚”,使充电产生的 SnLi_x (0 ≤ x ≤ 4.4) 不能互相接触,嵌/脱锂的通道逐渐丧失.而包覆碳后循环性能有明显改善,这是因为纳米 SnO₂ 具有更多的嵌锂位置,并且抑制了充放电过程中体积变化,而无定形碳本身也具备一定的储锂性能,又能够提供稳定的 Li⁺ 嵌通道,缓冲首循环 SnO₂ 体积变化,防止了 SnLi_x (0 ≤ x ≤ 4.4) 颗粒的团聚.随着碳含量的增加,虽然材料的初始容量明显降低,但是循环性能明显改善,这说明无定形碳含量对缓冲样品膨胀和阻止团聚有明显影响,适合的碳含量保证了包覆碳层的厚度和 SnO₂ 颗粒均匀分散在碳层中,避免样品中 SnO₂ 过于密集导致循环过程中 SnO₂ 共同膨胀破坏碳包覆层的结构.因此,在保持空间结构稳定并拥有稳定嵌锂通道的条件下,纳米 SnO₂/Sn 可以保持稳定的可逆

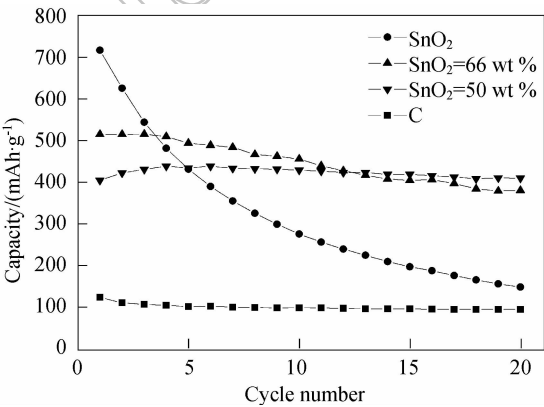


图 5 不同材料负极的循环性能曲线
Fig. 5 Cycle performance of different materials

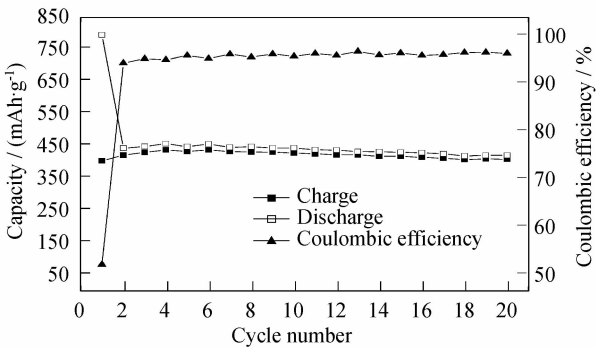


图 4 无定形碳包覆 SnO₂ (SnO₂ = 50wt%) 的循环性能曲线
Fig. 4 Cycle performance of amorphous carbon-coated nano-scale SnO₂ (SnO₂ = 50wt%)

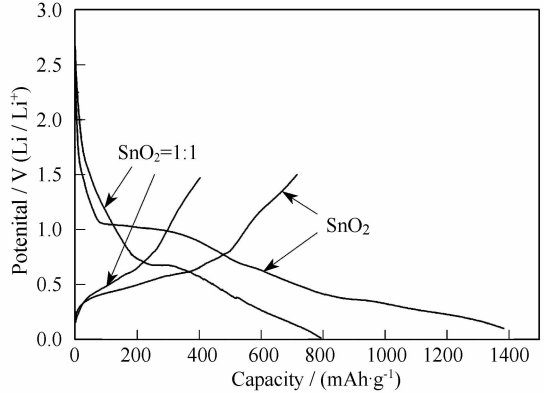


图 6 无定形碳包覆纳米 SnO₂ (SnO₂ = 50wt%) 与纳米 SnO₂ 负极首次循环曲线
Fig. 6 First discharge-charge curves of amorphous carbon-coated nano-scale SnO₂ (SnO₂ = 50 wt%) and SnO₂

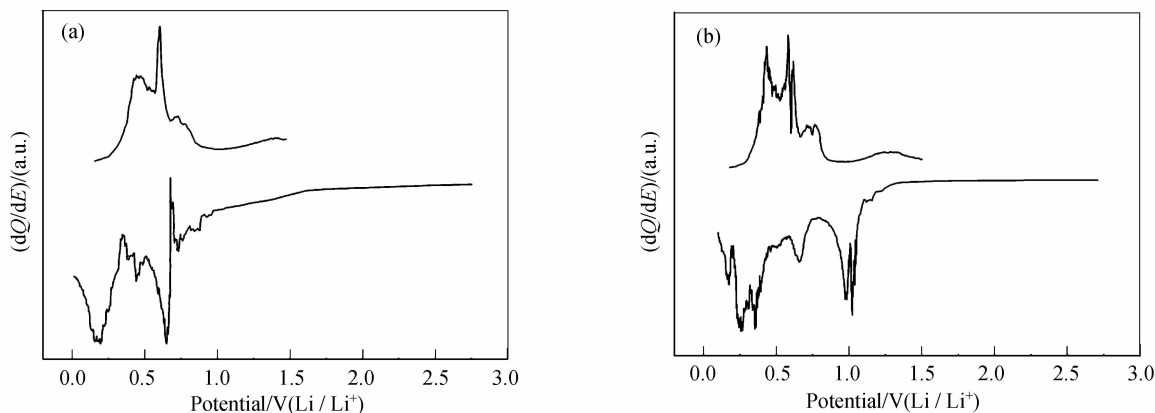


图7 无定形碳包覆 SnO_2 ($\text{SnO}_2 = 50\text{wt}\%$) (a) 和 SnO_2 (b) 负极首次充放电的 dQ/dE 曲线

Fig. 7 dQ/dE curves of amorphous carbon-coated nano-scale SnO_2 ($\text{SnO}_2 = 50\text{wt}\%$) (a) and SnO_2 (b) in the first cycle

容量,并不会在循环过程中出现明显的衰减。

图6是碳包覆 SnO_2 和纳米 SnO_2 两种负极材料的首次充放电曲线。可以看出碳包覆 SnO_2 负极的充放电容量均低于纳米 SnO_2 负极,这主要是因为无定形碳的容量低,其含量增加使样品总体容量下降。图7是碳包覆 SnO_2 和纳米 SnO_2 负极首次循环的 dQ/dE 图,碳包覆 SnO_2 负极(图7(a))首次放电出现两个强峰,对应的峰电位分别为0.7和0.2 V; SnO_2 负极(图7(b))首次放电也出现了两个峰,对应的峰电位分别为1.0和0.3 V,充电过程二者均在0.5 V 附近出现了一个大峰,同时也叠加一些小峰。碳包覆 SnO_2 负极的0.7 V 峰和 SnO_2 负极的1.0 V 峰对应反应式(1), SnO_2 与 Li^+ 反应生成 Sn 和 Li_2O ,而随后的第2个强峰则对应于 Sn 和 Li^+ 的合金化,形成 SnLi_x ($0 \leq x \leq 4.4$) 合金。充电过程中碳包覆 SnO_2 和纳米 SnO_2 两个负极均在0.5 V 处出现的峰对应于 SnLi_x ($0 \leq x \leq 4.4$) 合金中脱锂合金化。

图7(a)碳包覆 SnO_2 负极相对于未包覆 SnO_2 的放电峰电位向负方向偏移,这是因为 Li^+ 与 SnO_2 反应前必需首先嵌入到无定形碳包覆层中,只有当无定形碳中的 Li^+ 达到一定的浓度时, Li^+ 才能向内部扩散,进一步和 SnO_2 发生反应,这时电极的电位也随着电极中 Li^+ 含量升高而下降。这从图6 碳包覆 SnO_2 负极的放电平台电位下降也可以看出 SnO_2 与 Li^+ 的反应电位平台出现了明显的下降,从图6 还可看出,碳包覆 SnO_2 负极放电平台前放电容量比 SnO_2 负极大,说明在到达放电平台前碳包覆 SnO_2 负极比纳米 SnO_2 负极有更多的嵌锂行为发生。在充电过程中,峰电位并没有出现偏移,这可能是因为碳中的 Li^+ 首先脱出,当碳中的 Li^+ 低于一定的浓度时, SnLi_x ($0 \leq x \leq 4.4$) 中的 Li^+ 才嵌入到碳中,这时碳中残余的 Li^+ 浓度对于整个电极的 Li^+ 脱出时的负极电位的影响并不

明显。

3 结论

采用一种新方法制备碳包覆纳米 SnO_2 ,首先在有机溶液中制备 $\text{Sn}(\text{OH})_4$,以淀粉为碳源,二者混合物通过不同温度的热解得到片状无定形碳包覆的纳米 SnO_2 电极材料, SnO_2 粒径约 20 ~ 50 nm。该电极材料中的包覆无定形碳很好地缓解 SnO_2 “膨胀”的影响并抑制“团聚”现象,在材料中起到了骨架支撑作用,提供了电子和 Li^+ 传导的稳定通道,同时包覆碳的片状结构对于 SnO_2 颗粒均匀分散和控制 SnO_2 膨胀方向上有明显优势,使材料表现出了较好的电化学性能,可逆容量明显超过了碳材料的理论储锂容量。碳包覆 SnO_2 负极的初始容量为 790 mAh/g,可逆容量达到 404 mAh/g,样品的首次充放电库仑效率为 51%,第20个循环可逆容量仍有 410 mAh/g,基本未出现容量衰减,库仑效率高达 97%。

参考文献:

- [1] Nam S C, Yoon Y S, Cho W I, et al. *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**(1): 6-10.
- [2] Poizot P, Grugeon S, Grugeon S, et al. *Nature*, 2000, **407**(6803): 496-499.
- [3] Gao X P, Bao J L, Pan G L, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(18): 5547-5551.
- [4] Xia Y Y, Sakai T, Fujieda T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(5): A471-A481.
- [5] Lee H Y, Jang S W, Lee S M, et al. *J. Power Sources*, 2002, **112**(1): 8-12.
- [6] Dong Q F, Wu C Z, Jin M G, et al. *Solid State Ionics*, 2004, **167**(1-2): 49-54.
- [7] Chiu K F, Liu K M, Lin H C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(5): A433-A437.

[8] Tamura T, Kato Y, Mikami A, *et al.* *J. Electrochem. Soc.* , 2006, **153**(**12**) : A2227-A2231.

[9] Park M S, Kang Y M, Kim J H, *et al.* *Carbon*, 2008, **46**(**1**) : 35-40.

[10] Yuan L, Wang J, Chew S Y, *et al.* *J. Power Sources*, **174**(**2**) : 1183-1187.

[11] Wang T, Ma Z N, Xu F, *et al.* *Electrochem. Commun.* , 2003, **5**(**7**) : 599-602.

[12] Li H, Huang X, Chen L. *Solid State Ionics*, 1999, **123**(**1-4**) : 189-197.

[13] 何则强,熊利芝,肖卓炳,等(HE Ze-Qiang, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*) , 2006, **22**(**2**) : 253-257.

[14] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.* , 1997, **144**(**6**) : 2045-2050.

[15] Brousse T, Retoux R. *J. Electrochem. Soc.* ,1998, **145**(**1**) : 1-4.

[16] Whitehead A H, Elliott J M, Owen J R. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 33-38.

Journal of Inorganic
Materials