

SnO₂/石墨烯锂离子电池负极材料的制备及其电化学行为研究

虞祯君¹, 王艳莉¹, 邓洪贵¹, 詹亮¹, 杨光智², 杨俊和², 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 以氧化石墨和氯化亚锡为原料, 采用原位合成法制得 SnO₂/石墨烯纳米复合材料。该方法不需外加还原剂, 也避免了 SnO₂ 纳米粒子和石墨烯在机械混合过程中的团聚问题。XRD 和 TEM 等的分析结果表明, 纳米 SnO₂ 颗粒都均匀地分散在石墨烯表面, 其中纳米 SnO₂ 的粒径和石墨烯的厚度分别为 3~6 nm 和 1.5~2.0 nm。电化学测试结果表明: 在 200 mA/g 电流密度下循环 100 次后, SnO₂/石墨烯负极材料的嵌锂容量可稳定在 552 mAh/g, 容量保持率比单纯纳米 SnO₂ 提高了 4.4 倍; 在 40、400、800 mA/g 的电流密度下, SnO₂/石墨烯负极材料的放电容量可分别保持在 724.5、426.0、241.3 mAh/g, 表现出较好的倍率性能, 该结果归因于石墨烯良好的导电性及其二维纳米结构。

关 键 词: 二氧化锡; 石墨烯; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Performance of SnO₂/Graphene Anode Material for Lithium Ion Batteries

YU Zhen-Jun¹, WANG Yan-Li¹, DENG Hong-Gui¹, ZHAN Liang¹, YANG Guang-Zhi²,
YANG Jun-He², LING Li-Cheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Material Science and Technology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: SnO₂/graphene nanocomposites were *in-situ* prepared by using graphite oxide and SnCl₂·2H₂O as raw material, in which external reducing agent is not required. Compared with mechanical mixing method, it can avoid the congregation of SnO₂ nanoparticles and graphene. The analysis results (XRD, TEM, *etc*) indicate that SnO₂ nanoparticles are homogeneously dispersed on the surface of graphene layers with a particle size of 3–6 nm, and the thickness of graphene layers is about 1.5–2 nm. The main electrochemical performance can be concluded as follows. 1) The discharge capacity of SnO₂/graphene anode electrode after 100 cycles at 200 mA/g, remains at 552 mAh/g, and the capacity retention is 4.4 times of bare SnO₂. 2) The discharge capacities of SnO₂/graphene anode electrode at 40, 400 and 800 mA/g are 724.5, 426.0 and 241.3 mAh/g, respectively. The excellent rate capability should be attributed to the high electric conductivity and two-dimensional nanostructures of graphene.

Key words: tin oxide (SnO₂); graphene; anode material; lithium-ion battery

随着纯电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)以及高端储能系统对锂离子电池的迫切需求, 开发具

收稿日期: 2012-06-12; 收到修改稿日期: 2012-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(51002051, 20806024, 50672025, 5073003); 中央高校基本科研业务费专项基金(WA1014016) National Natural Science Foundation of China (51002051, 20806024, 50672025, 5073003); Fundamental Research Funds for the Central Universities (WA1014016)

作者简介: 虞祯君(1988-), 男, 硕士.

通讯作者: 詹亮, 博士, 副教授. E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn; 王艳莉, 博士, 副教授. E-mail: ylwang@ecust.edu.cn

有高容量、高倍率性能、循环寿命长的负极材料成为该领域的主流方向^[1-2]。相对石墨类负极材料(理论嵌锂容量: 372 mAh/g^[3])而言, 硅基^[4]、锡基^[5]、过渡金属氧化物(如 NiO ^[6]、 Co_3O_4 ^[7]、 V_2O_5 ^[8])等新型负极材料具有更高的理论嵌锂容量, 成为近年来的研究热点。其中, 二氧化锡(SnO_2)因其理论嵌锂容量高达 782 mAh/g 而倍受科学界和产业界的关注。

SnO_2 在充放电过程中会产生巨大的体积膨胀 (~300%), 进而出现颗粒粉化、团聚问题, 并且电导率也较低。该性质最终导致 SnO_2 负极材料的可逆容量较低、倍率性能和循环性能都较差。可见有效解决 SnO_2 的体积膨胀及其导电性问题是决定其是否具有实际应用价值或进一步推广应用的前提^[9-10]。对此, 研究者试图通过碳包覆、碳掺杂以及在纳米或微米尺度上的结构设计(如核-壳结构等)来解决 SnO_2 所存在的不足^[11-13]。Yao 等利用石墨烯良好的导电性和较好的储锂功能^[14-17], 制备了 SnO_2 /石墨烯纳米复合物^[18-19], 该负极材料经过 100 次循环后, 在 50 mA/g 的电流密度下, 其放电容量仍保持在 520 mAh/g。但是该材料的制备过程较为复杂(需要添加 NaBH_4 或水合肼等其它还原剂, 甚至还需要回流), 而且有关石墨烯的影响机制也尚不清楚。

本工作利用石墨烯良好的导电性、较高的比表面积、完美的二维纳米结构及其柔韧性以及 SnCl_2 自身的强还原功能, 在石墨烯的制备过程中, 直接原位合成 SnO_2 /石墨烯纳米复合材料, 以期解决上述问题。

1 实验部分

1.1 石墨烯和 SnO_2 /石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法^[20-21]制备氧化石墨。将盛有氧化石墨的烧杯置于微波炉 (Galanz P70D20TP-C6, 900 W) 中, 在 900 W 的功率下微波

辐照 3 min, 制得黑色疏松粉末状石墨烯。

将 1 g 氧化石墨充分溶于 300 mL 去离子水中, 得到棕褐色的氧化石墨溶液。再加入 3 g 二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与 4 mL 盐酸(37%), 并磁力搅拌 1 h。将烧杯置于微波炉中, 在 900 W 的功率下微波辐照 3 min, 再经过滤、洗涤、80℃干燥后, 得到 SnO_2 /石墨烯负极材料。

1.2 分析表征

采用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm)对样品进行物相分析。采用美国 TA 公司 SDTQ600 热重分析仪(TG)在空气气氛下测试样品的二氧化锡含量。通过用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)与 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌和结构。

1.3 电化学性能测试

将制备的活性材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1, 加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合制成均匀的浆料, 用涂膜法均匀涂在铜箔上, 烘干后, 冲成 $\phi 12$ mm 左右的圆形电极片, 在油压机下压片防止涂膜脱落。电极片经过 90℃真空干燥 12 h 后, 在手套箱中组装成扣式电池。电池以金属锂作为对电极, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二甲酯(DMC)-碳酸二乙酯(DEC)的混合液, 其中 EC:DMC:DEC=1:1:1(体积比)溶液, 隔膜为 Celgard2300 微孔聚丙烯膜。电池的恒流充放电和循环伏安曲线测试在 Arbin BT2000 电化学工作站上进行, 其中电压范围在 0.005~3 V 之间, 扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

从图 1(a)石墨烯、 SnO_2 /石墨烯、天然石墨和氧化石墨的 XRD 图谱可以看出, 天然石墨在 $2\theta=26.64^\circ$

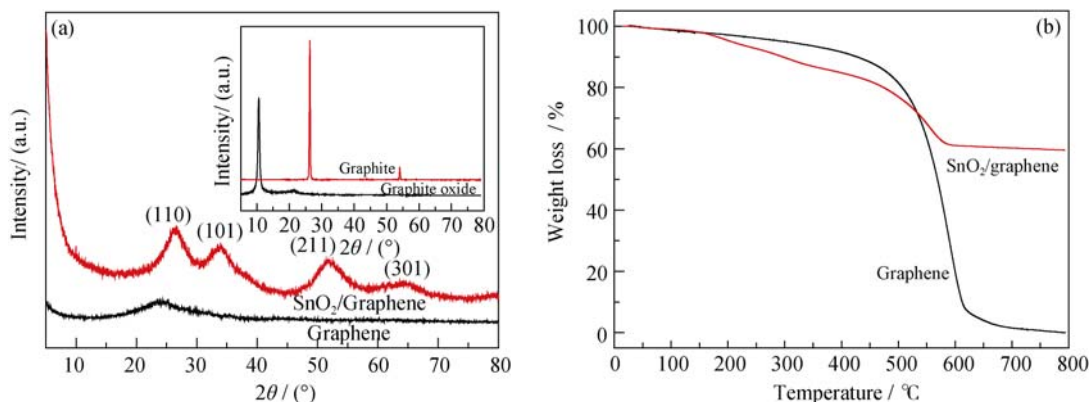


图 1 (a) 样品的 XRD 图谱与(b) SnO_2 /石墨烯纳米复合物和纯石墨烯的 TG 曲线
Fig. 1 (a) XRD patterns of samples and (b) TG curves of SnO_2 /graphene and graphene

处有一明显衍射峰,归属石墨的(002)晶面衍射,对应的石墨层间距为 0.334 nm,其峰形规整,峰宽较窄,具有良好的石墨结构。经氧化后,石墨的(002)峰消失,并且在 $2\theta=10.66^\circ$ 处有一衍射峰,对应的层间距为 0.829 nm,层间距的增大是因为石墨层中含有大量的羟基、羧基和/或环氧基含氧官能团。氧化石墨经微波照射后, $2\theta=10.66^\circ$ 处的衍射峰消失,说明氧化石墨已基本剥离成石墨烯,同时大部分含氧官能团在微波辐射过程中被分解掉。 SnO_2 /石墨烯的四个特征峰归属于 SnO_2 的(110)、(101)、(211)和(301)晶面衍射峰,各衍射峰较宽,说明合成的纳米 SnO_2 颗粒的粒径较小。由图 1(b)可见, $100\sim 450^\circ\text{C}$ 时,石墨烯样品存在少量含氧官能团的分解;在 $450\sim 600^\circ\text{C}$,样品与空气中的氧气反应,最终转化为 CO 或 CO_2 气体,因此到 800°C 时,碳的残留率几乎为零;比较石墨烯的热失重结果,可以看出 SnO_2 /石墨烯纳米复合物中 SnO_2 的含量为 59.6%。

图 2(a)为石墨烯的 SEM 照片,可以看出,石墨烯呈绢丝状透明结构;干燥过程中,在毛细作用和表面能的作用下,石墨烯片层相互堆叠,形成蓬松状结构。微波气相法合成石墨烯的形成机理如下:天然石墨被充分氧化成氧化石墨后,石墨层基面上会引入大量羟基、羧基和环氧基等含氧官能团;在微波照射过程中,氧化石墨的温度迅速升高,其中的含氧官能团迅速分解成 CO 、 CO_2 和 H_2O ;与此同时,在微波热和分解热的作用下,产生的气体迅速膨胀,当气体的压力大于石墨层间的范德华力时,石墨层被剥离开来形成石墨烯;在微波辐照过程中,产生的气体不断地进行扩散、逃逸出基体外,留下许多气体通道,在石墨烯之间形成多孔结构。由图 2(b, c)石墨烯及其边缘的 TEM 照片可知,石墨烯表面呈现本征性的皱褶,尺寸约为几微米大小,几近透明,与背底具有很低的对比度。图 2(d)为石墨烯边缘的 HRTEM 图,可见氧化石墨已被剥离成仅含有 2~4 层石墨层的石墨烯,厚度约 1.5~2.0 nm。对比图 2(b, c),图 2(e)的 SnO_2 /石墨烯纳米复合物的 TEM 图表明,石墨烯表面存在大量的 SnO_2 纳米颗粒;由图 2(f)可以看出, SnO_2 纳米颗粒均匀地分散在石墨烯表面,仅在褶皱处有少量富集,这可能是因为褶皱处表面能较高引起的^[22]。由图 2(g) SnO_2 纳米颗粒的 HRTEM 图可以看出, SnO_2 纳米颗粒的直径为 3~6 nm,呈完美的晶体结构,间距为 0.24 和 0.34 nm 的晶格线分别属于 SnO_2 的(200)和(110)晶面;从图 2(h)中,既可看出典型的 SnO_2 结构,又可辨别出石墨烯的石墨层结构,说明该材料确实为 SnO_2

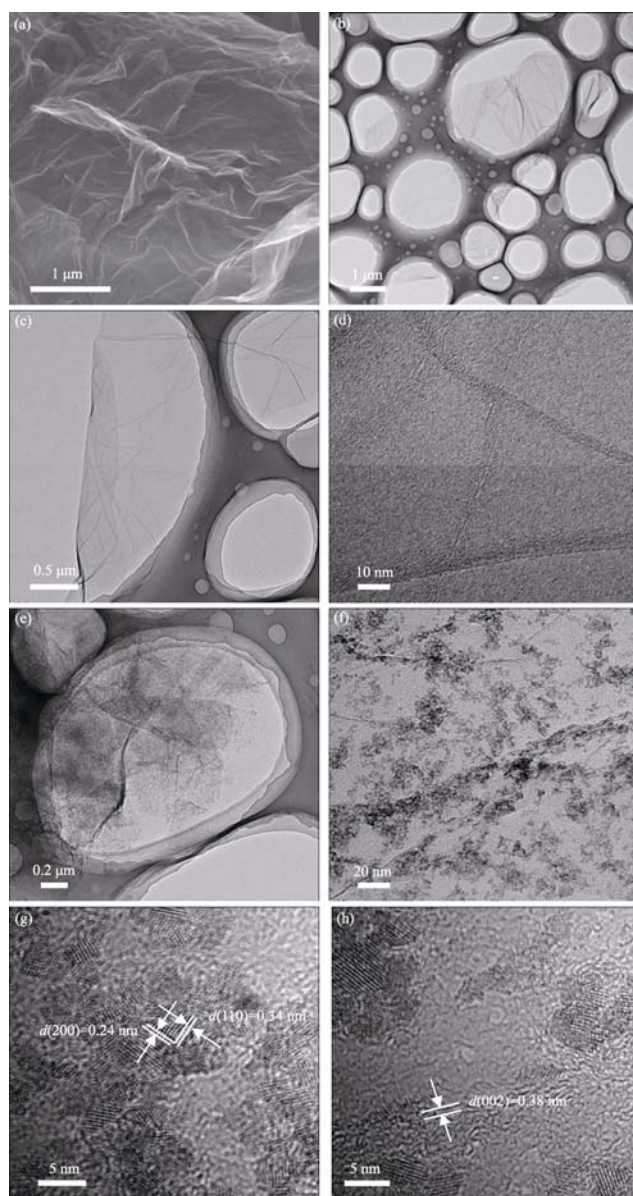


图 2 石墨烯(a~d)和石墨烯纳米复合物(e~h)的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM, TEM and HRTEM images of graphene and SnO_2 /graphene

(a—d) Graphene; (e—f) SnO_2 /graphene

和石墨烯的纳米复合物。

2.2 电化学性能

图 3(a)为 200 mA/g 下石墨烯的充放电曲线,由图可见,石墨烯的首次嵌锂容量高达 1860.5 mAh/g,但随着充放电次数的增加,其稳定嵌锂容量在 445.2 mAh/g。在此需要指出的是,由于石墨烯的嵌锂机制是 Li^+ 在石墨烯片层表面的吸附过程和石墨烯层间的嵌锂过程,因此石墨烯的放电曲线没有明显的稳定平台。另外,由于石墨烯的理论比表面积可达 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$,因此在放电过程中消耗大量的 Li^+ 以形成 SEI 膜,进而导致嵌锂容量逐渐降低。

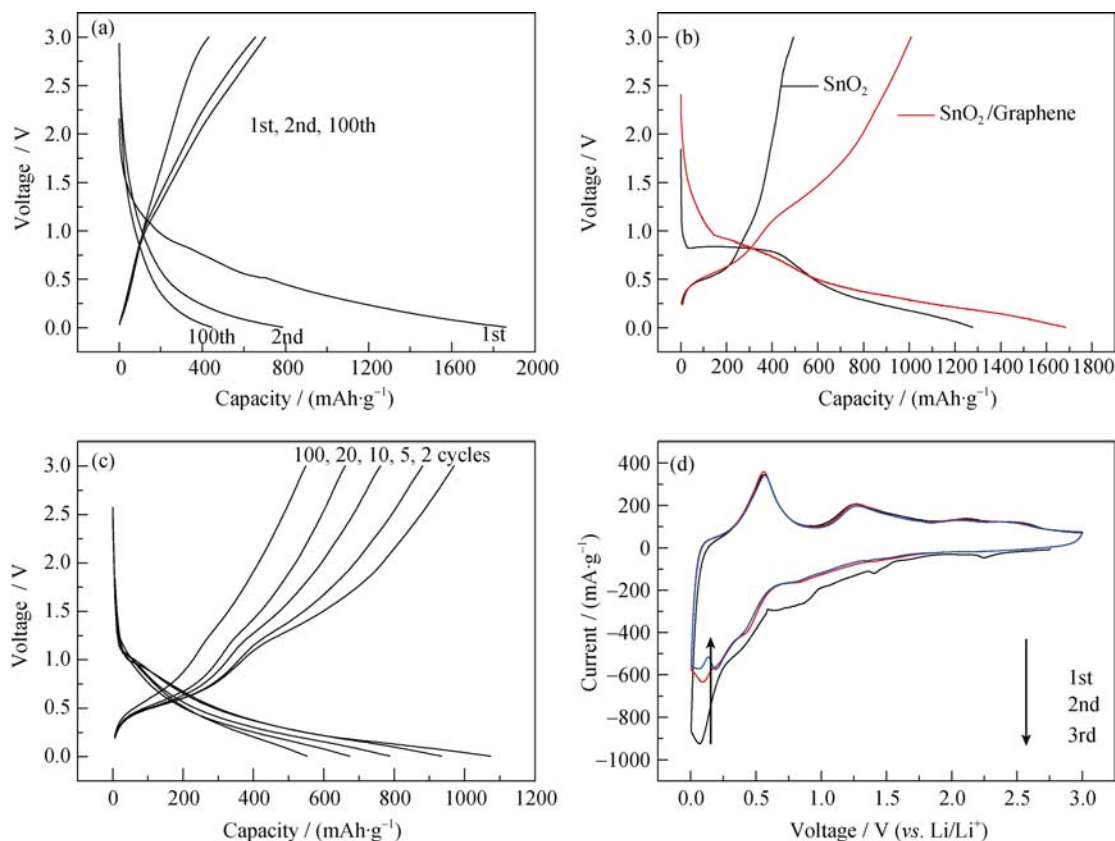


图 3 (a) 石墨烯的充放电曲线, (b) SnO₂/石墨烯负极材料和纳米 SnO₂ 的首次充放电曲线, SnO₂/石墨烯负极材料的充放电曲线(c)和循环伏安曲线(d)

Fig. 3 (a) Charge/discharge profile of graphene, (b) The first charge/discharge profile of SnO₂/graphene and SnO₂, (c) Charge/discharge profile and (d) Cyclic voltammograms of SnO₂/graphene

图 3(b)为纳米 SnO₂ 和 SnO₂/石墨烯负极材料的首次充放电曲线, 相对石墨烯而言, 纳米 SnO₂ 和 SnO₂/石墨烯负极材料的首次充放电曲线均在 0.8 V 左右出现一平台, 对应 SnO₂ 和 Li 反应生成 Sn 和 Li₂O 的过程以及 SEI 膜的形成过程。就首次充放电容量而言, SnO₂/石墨烯负极材料的充、放电容量分别为 1008.2 和 1682.4 mAh/g, 明显高于纯的纳米 SnO₂ 电极, 这是因为石墨烯作为一种导电介质促进了脱嵌锂过程中电子的传递, 说明石墨烯的复合有利于提高纳米 SnO₂ 的嵌锂容量。

图 3(c)为 200 mA/g 下 SnO₂/石墨烯负极材料的充放电曲线, 从第二次循环开始, 0.8V 的平台消失, 说明没有 Li₂O 的生成, 对应 Sn 与 Li 形成锂锡合金 (Li_xSn) 的过程, 这是一个高度可逆的过程, 可逆容量主要来源于这步反应。SnO₂/石墨烯负极材料首次库伦效率 59.9%, 第二次为 90.4%, 100 次后, 库伦效率高达 99.3%(图 4(a))。

从图 3(d)SnO₂/石墨烯负极材料的循环伏安曲线可以看出, 首次循环过程在 0.8 V 左右出现一个明显的还原峰, 对应 SnO₂ 与 Li 反应生成 Li₂O 和金属 Sn 的过程。0.3 V 左右的还原峰和 0.5 V 左右的氧化

峰分别对应 Li_xSn 合金的生成过程、去合金化过程。1.3 V 左右的氧化峰对应 Li₂O 和 Sn 反应生成 SnO₂ 与 Li 的过程, 表明 SnO₂ 被 Li 还原为无定形的 Li₂O 和金属 Sn 的过程具有一定的可逆性。第二次循环开始, 0.8 V 的还原峰消失, 说明第二次放电没有生成 Li₂O。

图 4(a) 为 SnO₂/石墨烯负极材料、石墨烯和纳米 SnO₂ 在 200 mA/g 下经过 100 次反复充放电的放电容量曲线, 其中第 100 次的放电容量分别为 552、445.2 和 94.6 mAh/g, 容量保持率依次为 32.8%、23.9%和 7.4%。SnO₂/石墨烯负极材料的比容量和容量保持率均比石墨烯和 SnO₂ 要高, 其容量保持率是纯 SnO₂ 的 4.4 倍, 表明石墨烯包覆二氧化锡比单纯石墨烯或者二氧化锡的性能更优越。单纯 SnO₂ 循环性能很差是因为在充放电过程中会产生巨大的体积膨胀, 导致电极破裂、粉碎, 进而造成循环性能急剧下降。单纯石墨烯循环性能不及复合物是因为石墨烯比表面积高达 2600 m²/g, 因此在放电过程中会逐渐消耗大量的 Li⁺ 形成 SEI 膜, 导致其容量不断衰减。至于 SnO₂/石墨烯负极材料, 纳米 SnO₂ 颗粒均匀地分散在石墨烯表面, 这样就能有效抑制充放

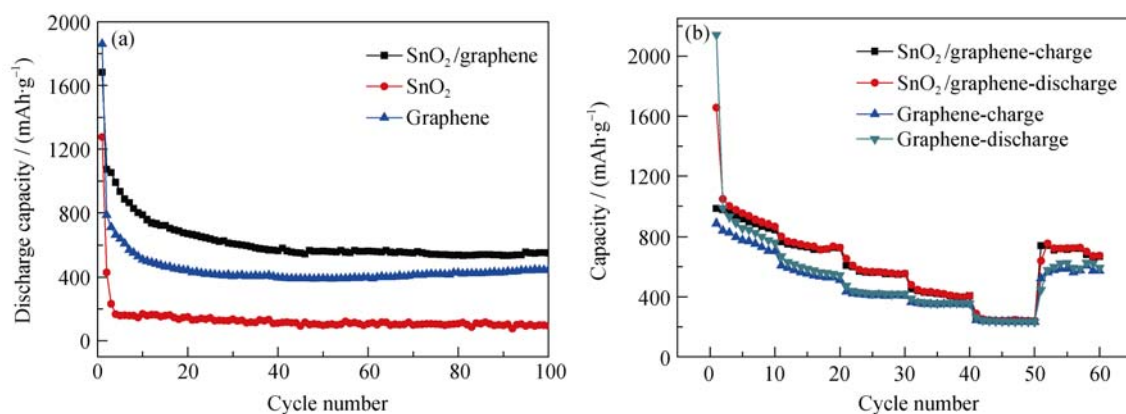


图4 (a)样品的循环性能和(b)石墨烯和 SnO_2 /石墨烯负极材料的倍率循环性能

Fig. 4 (a) Cyclic performance of samples and (b) cyclic performance of graphene and SnO_2 /graphene at different rates

电过程中 SnO_2 的巨大体积膨胀, 同时也有效阻止了纳米 SnO_2 颗粒的团聚。此外, 石墨烯在发挥导电剂作用的基础上, 也具有一定的嵌锂功能, 因此较高的石墨烯含量(40.4%)并没使 SnO_2 /石墨烯负极材料的嵌锂容量大幅降低。

通过测试负极材料的倍率性能, 可以更为直观地体现出石墨烯良好的导电性对 SnO_2 /石墨烯负极材料电极性能的影响。由图 4(b)可以看出, 在 400、800 mA/g 电流密度下, SnO_2 /石墨烯负极材料的放电容量分别达 426 和 241.3 mAh/g; 经过 50 次循环后, 在 40 mA/g 下嵌锂容量依然可保持在 724.5 mAh/g, 均高于单纯石墨烯。该结果应归因于 SnO_2 较高的理论嵌锂容量以及石墨烯良好的导电性和二维片层结构对纳米 SnO_2 颗粒的均匀分散作用^[14-15]。

3 结论

以氧化石墨和氯化亚锡为原料, 制得 SnO_2 /石墨烯纳米复合物。研究表明, 1) 尺寸为 3~6 nm 的 SnO_2 颗粒能够均匀地分散在石墨烯表面; 2) 100 次循环后 SnO_2 /石墨烯负极材料的放电容量仍达 552 mAh/g, 高于单纯石墨烯和 SnO_2 的相应容量; 3) 在 400、800 mA/g 的大电流密度下, SnO_2 /石墨烯负极材料的放电容量仍可分别保持在 426、241.3 mAh/g, 说明具有较高的倍率性能。该结果不仅有效解决了纳米 SnO_2 用作锂离子电池负极材料时所存在的问题, 而且材料的合成方法简单, 既不需外加还原剂, 又避免了机械混合方法在制备过程中 SnO_2 纳米粒子或石墨烯的团聚。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451**(7179): 652–657.
- [3] Lian P C, Zhu X F, Liang S Z, *et al.* Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**(12): 3909–3914.
- [4] Sethuraman V A, Chon M J, Shimshak M, *et al.* *In situ* measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**(11): 1614–1617.
- [5] Valvo M, Lafont U, Simonin L, *et al.* Sn-Co compound for Li-ion battery made via advanced electrospraying. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 428–434.
- [6] Huang X H, Tu J P, Xia X H, *et al.* Morphology effect on the electrochemical performance of NiO films as anodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2009, **188**(2): 588–591.
- [7] Jiang J, Li L C. Synthesis of sphere-like Co_3O_4 nanocrystals via a simple polyol route. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(27): 4894–4896.
- [8] Liu Y Y, Li J G, Zhang Q F, *et al.* Porous nanostructured V_2O_5 film electrode with excellent Li-ion intercalation properties. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(11): 1276–1279.
- [9] Larcher D, Beattie S, Morcrette M, *et al.* Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(36): 3759–3772.
- [10] Wang Y, Lee J Y, Zeng H C. Polycrystalline SnO_2 nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(15): 3899–3903.
- [11] Yuan L, Konstantinov K, Wang G X, *et al.* Nano-structured SnO_2 -carbon composites obtained by *in situ* spray pyrolysis method as anodes in lithium batteries. *J. Power Sources*, 2005, **146**(1): 180–184.
- [12] Guo Z P, Du G D, Nuli Y, *et al.* Ultra-fine porous SnO_2 nanopow-

- der prepared *via* a molten salt process: a highly efficient anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19(20)**: 3253–3257.
- [13] Li Y M, Lv X J, Lu J, *et al.* Preparation of SnO₂-nanocrystal/graphene-nanosheets composites and their lithium storage ability. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(49)**: 21770–21774.
- [14] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–669.
- [15] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 2007, **6(3)**: 183–191.
- [16] Wu J S, Pisula W, Mullen K. Graphene as potential material for electronics. *Chem. Rev.*, 2007, **107(3)**: 718–747.
- [17] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, *et al.* Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, **438(7065)**: 201–204.
- [18] Paek S M, Yoo E J, Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Lett.*, 2009, **9(1)**: 72–75.
- [19] Yao J, Shen X P, Wang B, *et al.* *In situ* chemical synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11(10)**: 1849–1852.
- [20] WANG Can, WANG Yan-Li, ZHAN Liang, *et al.* Synthesis of nitrogen doped graphene through microwave irradiation. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(2)**: 146–150.
- [21] WANG Can, WANG Yan-Li, ZHAN Liang, *et al.* Synthesis of graphene with microwave irradiation in liquid phase. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(7)**: 769–774.
- [22] Hassan M A, Abdelsayed V, Turner J, *et al.* Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19(23)**: 3832–3837.