

滤纸为模板制备中空 SnO_2 纳米管锂离子电池负极材料

毛 瑞¹, 郭 洪^{1,2}, 田冬雪¹, 杨项军¹, 王世雄¹, 陈 景¹

(1. 云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091; 2. 曲靖师范学院 化学科学与工程学院, 曲靖 655000)

摘 要: 以植物纤维素(滤纸)为模板, 制备了中空 SnO_2 纳米管作为锂离子电池负极材料。通过 XRD、SEM、TEM 和 HR-TEM 表征产物的组分、形貌和结构, 表明合成材料是由粒度大小为 5~15 nm SnO_2 粒子组装成的中空纳米管。同时, N_2 吸附/脱附测试表明此材料为疏松的介孔结构。材料在电流密度 100 mA/g 时, 可逆容量稳定在 580 mAh/g, 60 次循环后容量仍保持为 550 mAh/g。制备的中空 SnO_2 纳米管作为锂离子电池负极材料, 具有较高的放电容量和良好的电化学循环性能。

关 键 词: SnO_2 ; 纳米管; 纤维素; 锂离子电池

中图分类号: O611 文献标识码: A

Hollow Nanotubular SnO_2 Templated by Cellulose Fibers for Lithium Ion Batteries

MAO Rui¹, GUO Hong^{1,2}, TIAN Dong-Xue¹, YANG Xiang-Jun¹, WANG Shi-Xiong¹, CHEN Jing¹

(1. School of Chemistry Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655000, China)

Abstract: An effective method of using cellulosic substances (filter paper) as template was employed to prepare SnO_2 nanotubular materials examined as anode for Li-ion battery. According to XRD, SEM, TEM and HR-TEM analysis, the synthesized nanotubular materials retained morphological hierarchy of the filter paper, and each nanotube was composed of nano-sized SnO_2 ranged from 5 nm to 15 nm. At the same time, the N_2 adsorption/desorption tests show that the materials are mesoporous structure. It exhibits a stable reversible capacity of 580 mAh/g at constant current density of 100 mA/g, and the reversible capacity remains at 550 mAh/g after 60 cycles, showing a high reversible capacity and stable cycle performance as anode for Li-ion battery.

Key words: tin oxide; nanotube; natural cellulose; Li-ion batteries

氧化锡是一种 n 型宽禁带($E_g=3.6$ eV)半导体材料, 在气敏元件、催化剂以及太阳能电池等应用领域得到广泛关注^[1]。另外, SnO_2 具有较高理论比容量(782 mAh/g)和锂离子低电位嵌入的特点, 可作为锂离子电池负极材料, 有望成为替代商业石墨电极(372 mAh/g)的材料之一, 从而备受关注^[2-4]。但是在锂离子嵌入与脱嵌过程中, SnO_2 负极材料常发生巨大的体积变化, 导致其首次不可

逆容量较高, 电化学性能衰减, 这大大限制了其商业化^[5-6]。

为了改善 SnO_2 负极材料的电化学性能, 构建不同形貌的纳米 SnO_2 材料正成为研究热点, 研究发现, 不同结构、形态和尺寸的纳米 SnO_2 材料具有不同的电化学性能^[7-9]。目前, 已报道了一系列尺寸小、比表面积大且性能良好的纳米管^[10-11]、空心核壳球^[12-13]、纳米线^[8,14]、介孔^[15]、纳米带^[16]和纳米

收稿日期: 2013-03-06; 收到修改稿日期: 2013-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(U0937601); 教育部国家重点项目(210204); 国家重点基础研究发展规划 (863 计划) (2011AA03A405) National Natural Science Foundation of China (U0937601); Financial support provided by Department Science Foundation of China (210204); 863 Program of National High Technology Research Development Project of China (2011AA03A405)

作者简介: 毛 瑞(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail:maorui33@126.com

通讯作者: 郭 洪, 教授. E-mail:guohongcom@126.com

棒^[17]等 SnO_2 材料。结构稳定的 SnO_2 纳米材料, 可一定程度上缓解负极材料在电化学反应中的体积剧变, 改善其循环性能。而目前应用较多的制备方法是水热法和溶胶-凝胶法。Kim 等^[18]以 KIT-6 和 SBA-15 SiO_2 为模板, 制备介孔 SnO_2 纳米晶和纳米线, 电化学性能测试结果表明, 介孔 SnO_2 纳米晶显示出优异的电化学性能。Ye 等^[19]以 F127 为软模板合成介孔硅, 然后以介孔 Si 为模板, 合成介孔 SnO_2 纳米管, 组装成锂离子电池进行化学性能测试, 结果表明, 介孔 SnO_2 纳米管具有较好的电化学性能。采用 SiO_2 或 Si 为模板可以获得多孔/介孔 SnO_2 纳米材料, 但模板的去除较困难, 工艺复杂, 产量较低^[20]。而以植物纤维素为模板制备的纳米材料可以较完整地保持模板形貌, 经高温去除模板之后, 材料结构没有太大改变, 且方法简单, 工艺简便, 产量高^[21]。

本工作采用纤维素(滤纸)模板法合成 SnO_2 纳米材料, 在高温去除模板后, SnO_2 材料保持了纤维素的中空管状结构。将材料作为负极组装成锂离子电池, 进行电化学性能测试。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇, 定量滤纸(型号: GB/T1914-2007, 杭州新华纸业有限公司)。

1.2 样品的制备

用天平称取 1 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 溶解在 20 mL 无水乙醇中, 待溶解后, 超声振荡 60 min, 配制成 5% 的 SnCl_4 乙醇溶液待用。然后, 取 3~4 张定量滤纸, 置于布氏漏斗中, 将所配溶液的 1/3 倒入漏斗, 抽滤, 来回反复 3~4 次, 然后将滤纸取出, 浸泡在余下 SnCl_4 溶液中。浸泡 24 h 后, 再次抽滤, 反复 2~3 次, 用酒精洗涤, 往布氏漏斗中加水, 水解 24 h 后, 抽滤。待水解完后, 取出滤纸, 自然晾干, 在 550℃ 焙烧, 除去滤纸模板, 得到白色粉末状产物。

1.3 样品的表征

用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪(日本)进行物相分析, 用 S-360 型扫描电子显微镜(日本)观察样品的颗粒形貌, 用 JEM-2100 型透射电子显微镜(日本产)进一步观察样品的微观结构, 用 ASAP-2000 型氮气吸附测量仪(美国产)测定样品的比表面积。

1.4 电化学测试

按质量比将 75% 的活性材料, 15% 的导电剂乙炔黑和 10% 粘结剂 PVDF 的混合物(溶于 N-甲基吡咯烷酮), 在玛瑙研钵中将混合物研磨成均匀的浆

料, 涂在干净的铜箔上制成电极片。将电极片置于干燥箱中 50℃ 预干燥, 待 N-甲基吡咯烷酮完全挥发后, 在压机上轻压, 再放置在干燥箱中, 在 130~160℃ 之间真空干燥 2 h 左右。待温度逐渐降至室温后, 取出电极片。用打孔器将完全干燥的膜卡成 $\phi 1.5 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m}$ 的小圆片, 膜称重后, 在 120℃ 抽真空干燥 24 h, 得到负极片。用锂片作对电极, 采用 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (体积比 1:1)作为电解液, 在充满氩气的手套箱内组装成双电极实验电池。

电池组装后, 采用上海辰华公司生产的 CHI660A 电化学工作站进行循环伏安测试。采用武汉蓝电电池测试系统 LAND 2100, 对组装的电池进行恒电流充放电实验, 电压范围: 0.01~1.5 V; 电流密度为: 100、500 mA/g。

2 结果与讨论

2.1 物性表征

图 1 是在 550℃ 温度下合成的 SnO_2 纳米管状材料的 XRD 图谱, 未检测到其他任何杂相, 所制备的样品为纯四方相金红石结构的 SnO_2 材料(JCPDS 41-1445)。

所制备 SnO_2 材料的 SEM 形貌见图 2, 其中图 2(a)是纤维素模板(滤纸)的原始形貌, 从图中可清晰地看出纤维素的管状结构(整个滤纸原样的形貌为片状, 但上面布满小管)。而图 2(b)是 550℃ 焙烧后所得 SnO_2 材料的整体形貌图, 煅烧后, 滤纸模板中的碳挥发, SnO_2 材料在一定程度上保持了滤纸纤维素的管状结构, 整体结构并没有坍塌。

TEM(图 3)更进一步表明了此材料为空心纳米管, 管径大约在 50~80 nm 左右, 管壁厚为 15~20 nm 左右。由此可知, 材料为由空心纳米管组成的管径为

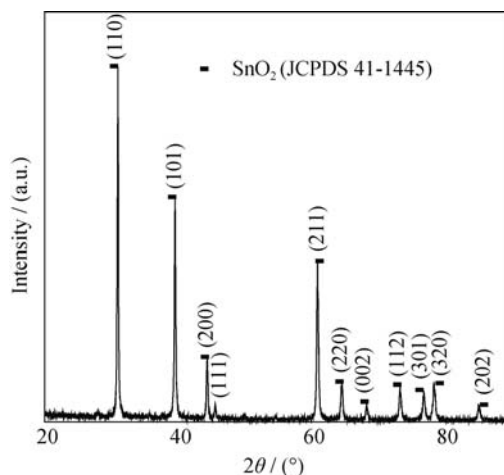


图 1 550℃ 焙烧后 SnO_2 材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of SnO_2 materials calcined at 550℃

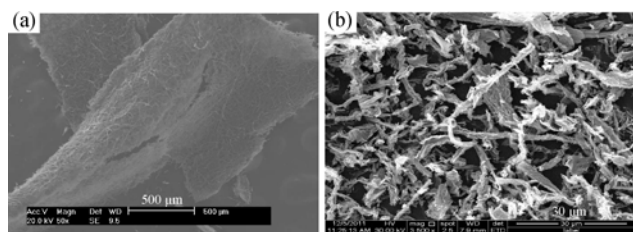
图 2 滤纸原样(a)与样品 SnO_2 (b)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the filter paper (a) and as-prepared SnO_2 nanotubes (b)

1.5~2.0 μm , 管壁厚为 500~600 nm 左右的空心微米管, 且纳米管是由 5~15 nm 大小的 SnO_2 颗粒组成, 其特殊的结构为电化学循环性能提供了一定的保障^[12,14]。图 3(c)中衍射图分析结果与 XRD 图谱分析结果相一致, 材料为结晶性较好的 SnO_2 金红石结构。

SnO_2 空心纳米管的特殊结构决定了材料具有较大比表面积的特点。图 4 为样品 SnO_2 的 N_2 等温吸附脱附曲线及孔径分布图, 从图可以看出, 该样品的 BJH 吸附孔径主要分布在 2~30 nm 之间, BET 比表面积为 183.15 m^2/g 。从比表面积及孔径大小分布可知, 此 SnO_2 材料具有疏松的介孔结构, 这种结

构不仅具有电极的纳米效应, 而且有利于缓解 SnO_2 电极发生电化学反应时的体积变化^[21]。

2.2 电化学性能

图 5 为纳米氧化锡材料电极的恒流充放电循环性能曲线。电池首次放电容量为 1635 mAh/g , 随后的可逆容量为 580 mAh/g , 首次不可逆容量高达 1055 mAh/g 。材料首次不可逆容量较高的主要原因是反应过程中生成 Li_2O , 电极表面生成固体电解质界面膜(SEI 膜), 也要消耗 Li^+ , 导致首次不可逆容量的产生^[22]。另外, 经研究表明, 一些纳微孔状结构, 也具有一定的储锂能力^[22-25]。实验结果还表明, 虽然制备的纳米管 SnO_2 材料有较大的首次不可逆容量, 但是从第二次循环开始, 放电容量达 580 mAh/g , 经 60 次循环后, 容量还能保持在 550 mAh/g 左右, 显示出纳米管状 SnO_2 材料具有较稳定的循环性能。这可能是由于材料为中空管状, 可以在一定程度上缓解循环过程中的体积剧变, 有利于循环的进行^[26], 中空管是由 5~15 nm 的 SnO_2 颗粒组成, 粒径小、比表面积大, 可以提供更多的活性位置和锂离子快速穿插的通道, 有利于锂离子的嵌入和脱嵌。

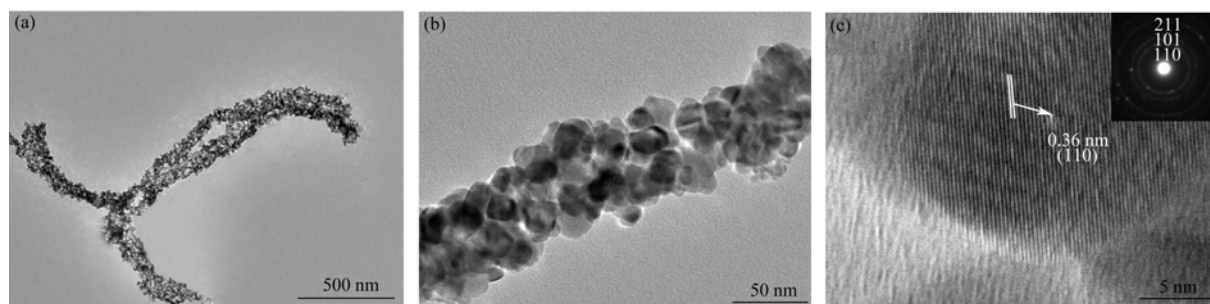
图 3 样品 SnO_2 在不同倍率下的 TEM (a, b) 和 HRTEM (c)照片

Fig. 3 TEM (a, b) and HRTEM (c) micrographs of SnO_2 nanotubes. Inset is the selected area electron diffraction

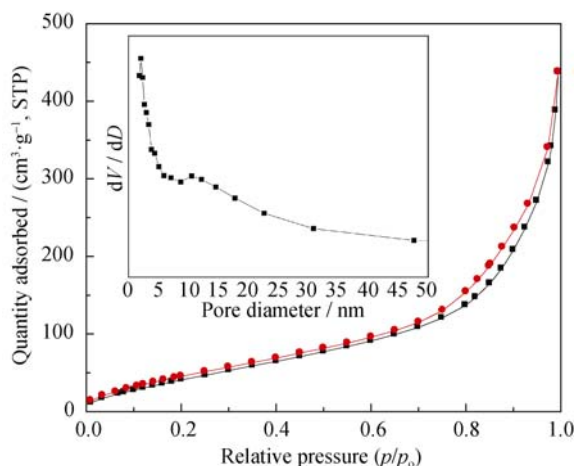
图 4 样品 SnO_2 的 N_2 等温吸附脱附曲线

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms of sample SnO_2
Inset is pore size distribution curve of sample SnO_2

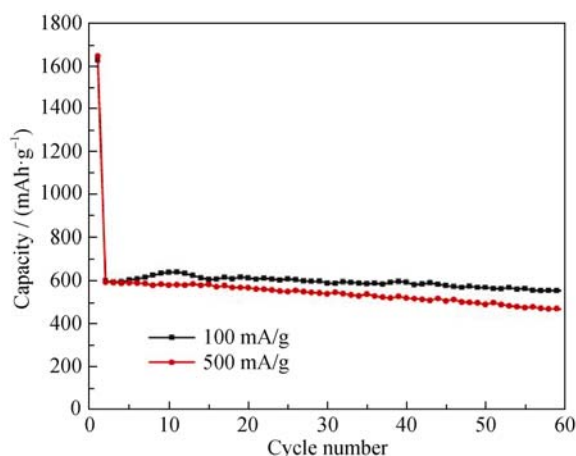
图 5 电流密度为 100、500 mA/g 时的循环曲线

Fig. 5 Cycling performance of electrode at constant current density of 100 mA/g and 500 mA/g

3 结论

以天然纤维素(滤纸)为模板,通过表面溶胶凝胶和随后高温煅烧制备出了结构稳定的纳米管状 SnO_2 材料。将材料组装成锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,在 100 mA/g 的电流密度下电极的可逆容量维持在 580 mAh/g。具有天然纤维素结构的 SnO_2 纳米管状材料拥有牢固的骨架和疏松的介孔结构,提高了锂离子的扩散速率,有效地缓解了充放电过程中电极材料的体积膨胀效应,减小了活性成分粉化程度。因此合成的 SnO_2 材料具有较好的循环稳定性和倍率容量。但其首次不可逆容量较高,可考虑在材料中掺杂一定量的碳并结合表面修饰包覆技术,以提高其首次库仑效率。

参考文献:

- [1] Cakan R D, Hu Y S, Antonietti M, *et al.* Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO_2 microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(4): 1227–1229.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451**: 652–657.
- [3] Liu Z, Zhang D, Han S, *et al.* Laser ablation synthesis and electronic transport studies of tin oxide nanowires. *Advanced Materials*, 2003, **15**(20): 1754–1757.
- [4] Liu Y, Dong J, Liu M. Well-aligned “nano-box-beams” of SnO_2 . *Advanced Materials*, 2004, **16**(4): 353–356.
- [5] Ji L W, Lin Z, Alcoutlabi M, *et al.* Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**: 2682–2699.
- [6] Zhang F, Wang K X, Wang X Y, *et al.* Synthesis of SnO_2 hollow nanostructures with controlled interior structures through a template-assisted hydrothermal route. *Dalton Trans.*, 2011, **40**: 8517–8519.
- [7] Wang C, Du G H, Ståhl K, *et al.* Ultrathin SnO_2 nanosheets: oriented attachment mechanism, nonstoichiometric defects, and enhanced lithium-ion battery performances. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**: 4000–4011.
- [8] Wang C M, Xu W, Liu J, *et al.* In situ transmission electron microscopy observation of microstructure and phase evolution in a SnO_2 nanowire during lithium intercalation. *Nano Lett.*, 2011, **11**(5): 1874–1880.
- [9] Li J X, Zhao Y, Wang N, *et al.* A high performance carrier for SnO_2 nanoparticles used in lithium ion battery. *Chemical Communications*, 2011, **47**: 5238–5240.
- [10] Wang Y, Zeng H C, Lee J Y. Highly reversible lithium storage in porous SnO_2 nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. *Advanced Materials*, 2006, **18**(5): 645–649.
- [11] Wu P, Du N, Zhang H, *et al.* Carbon-coated SnO_2 nanotubes: template-engaged synthesis and their application in lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2011, **3**(2): 746–750.
- [12] Wang Y, Su F, Lee J Y, *et al.* Crystalline carbon hollow spheres, crystalline carbon- SnO_2 hollow spheres, and crystalline SnO_2 hollow spheres: synthesis and performance in reversible Li-ion storage. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(5): 1347–1353.
- [13] Zhang B H, Yu X Y, Ge C Y, *et al.* Novel 3-D superstructures made up of SnO_2 @C core-shell nanochains for energy storage applications. *Chemical Communications*, 2010, **46**: 9188–9190.
- [14] Meduri P, Pendyala C, Kumar V, *et al.* Hybrid tin oxide nanowires as stable and high capacity anodes for Li-ion batteries. *Nano Lett.*, 2009, **9**(2): 612–616.
- [15] Kang J H, Paek S M, Choy J H. Porous SnO_2 /layered titanate nanohybrid with enhanced electrochemical performance for reversible lithium storage. *Chemical Communications*, 2012, **48**: 458–460.
- [16] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 2001, **291**: 1947–1949.
- [17] Zhang D F, Sun L D, Yin J L, *et al.* Low-temperature fabrication of highly crystalline SnO_2 nanorods. *Advanced Materials*, 2003, **15**(12): 1022–1025.
- [18] Kim H, Cho J. Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO_2 lithium battery anode materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**: 771–775.
- [19] Ye J F, Zhang H J, Yang R. Morphology-controlled synthesis of SnO_2 nanotubes by using 1D silica mesostructures as sacrificial templates and their applications in lithium-ion batteries. *Small*, 2010, **6**(2): 296–306.
- [20] WANG Hong-Ming, ZHANG Quan-Chao, WU Chao, *et al.* Preparation and characterization of SnO_2 hollow spheres and their carbon-coated composites. *Materials Review*, 2011, **25**(18): 310–313.
- [21] Guo H, Mao R, Yang X J, *et al.* Hollow nanotubular SiO_x templated by cellulose fibers for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **74**: 271–274.
- [22] Lou X W, Chen J S, Chen P, *et al.* One-pot synthesis of carbon-coated SnO_2 nanocolloids with improved reversible lithium storage properties. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(13): 2868–2874.
- [23] Han S, Jang B, Kim T, *et al.* Simple synthesis of hollow tin dioxide microspheres and their application to lithium-ion battery anodes. *Advanced Functional Materials*, 2005, **15**(11): 1845–1850.
- [24] Xu C H, Sun J, Gao L. Direct growth of monodisperse SnO_2 nanorods on graphene as high capacity anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 975–979.
- [25] Kim C, Noh M, Choi M, *et al.* Critical size of a nano SnO_2 electrode for Li secondary battery. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(12): 3297–3301.
- [26] Guo H, Mao R, Yang X J, *et al.* Hollow nanotubular SnO_2 with improved lithium storage. *Journal of Power Sources*, 2012, **219**: 280–284.