

文章编号: 1004-0609(2005)05-0793-06

均匀沉淀法制备 SnO_2 -石墨复合粉及其电化学性能^①

麻明友¹, 何则强^{1, 2}, 熊利芝¹, 李新海², 肖卓炳¹, 吴显明¹, 刘文萍¹

(1. 吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 SnCl_4 为原料, 尿素为沉淀剂, 采用均匀沉淀法制备了 SnO_2 -石墨复合粉, 用 XRD、SEM、TG-DTA 以及电化学方法对复合粉进行了表征。结果表明: 由于 SnO_2 和石墨表面上不可避免的电化学还原, 导致复合粉的首次循环具有较大的不可逆容量, 经 600 °C 煅烧 4 h 的复合粉具有较高的可逆容量和循环性能; 含 30% SnO_2 的复合粉在 0.1 C 的电流倍率下进行充放电, 其初始容量达到 520.0 mA · h/g, 经 30 次循环后平均每次循环的容量衰减率为 0.6 %, 表明 SnO_2 -石墨复合粉是一种具有发展前途的锂离子电池负极材料。

关键词: SnO_2 ; 复合粉; 锂离子电池; 均匀沉淀法; 电化学性能

中图分类号: O 481.4; TM 912.9

文献标识码: A

Preparation and electrochemical properties of SnO_2 -graphite composites by homogeneous precipitation technique

MA Ming-you¹, HE Ze-qiang^{1, 2}, XIONG Li-zhi¹, LI Xin-hai²,

XIAO Zhuo-bing¹, WU Xian-ming¹, LIU Wen-ping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: SnO_2 -graphite composites were prepared by homogeneous precipitation technique using SnCl_4 as starting materials and urea as precipitator. The SnO_2 -graphite composites were characterized by various electrochemical methods in combination with powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric (TG) analysis and differential thermal analysis (DTA). Results show that SnO_2 -graphite composites have good reversible capacities and cycle life, although their irreversible capacity losses in the first cycles are very high because of the electroreduction to convert the SnO_2 into Sn and the SEI formation both on the surfaces of graphite and SnO_2 . SnO_2 -graphite composites deliver a charge capacity of more than 520 mA · h/g and the capacity loss per cycle is about 0.6% after being cycled 30 times, which indicates that SnO_2 -graphite composites are promising anode materials for Li ion battery applications.

Key words: SnO_2 ; composites; lithium ion battery; homogeneous precipitation technique; electrochemical property

二氧化锡具有很高的质量比容量和体积比容量, 但由于锂离子嵌入和脱出反应过程中巨大的体积膨胀和收缩(最大可达 300%), 在电极材料内部

产生机械应力, 导致电极的粉化和循环寿命缩短^[1, 2]。往二氧化锡中加入其它非活性氧化物如 B_2O_3 , P_2O_5 以及 Al_2O_3 等, 虽然由于这些氧化物

① 基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(04B016); 中南大学博士后科学基金资助项目(2004107)

收稿日期: 2005-02-17; 修订日期: 2005-04-30

作者简介: 麻明友(1965-), 男, 高级实验师。

通讯作者: 何则强, 副教授, 博士; 电话: 0743-6125318; 传真: 0743-8563911; E-mail: csuhzq@163.com

形成了类似反应过程中生成的 Li_2O 的无定型氧化物网络结构, 部分吸收了充放电过程中由于电极体积变化而产生的机械应力, 有效地改善了二氧化锡的电化学循环性能^[3-7]; 但是, 由于这些非活性氧化物的加入, 他们本身并不能进行可逆嵌脱锂反应, 降低了电极中活性物质的有效含量, 从而降低了电池的可逆比容量。也就是说, 加入非活性氧化物导致循环性能的改善是以牺牲部分电极可逆容量为代价的。由此, 本文作者设想, 如果加入的不是非活性物质, 而是能与锂进行可逆反应的活性物质, 那么牺牲的可逆容量可以在一定程度上弥补回来。这样就能够在改善循环性能的同时保持较高的比容量。

碳材料具有平台电压低、循环性能好等优点, 但其理论嵌锂容量只有 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 若将二者结合起来, 将氧化锡均匀弥散由碳材料所形成的基体中, 一方面由于碳材料(石墨)具有松软的结构, 能够抑制反应过程中的体积效应, 从而使氧化锡的循环性能能够得到改善; 另一方面, 由于碳材料本身也能够可逆储锂, 这样可望得到循环性能优秀的高容量负极材料。因均匀沉淀法具有原料成本低、工艺简单、操作简便、对设备要求低等优点^[8, 9], 能够制备出多种超细氧化物, 在国内已受到越来越广泛的关注, 目前已经被用来合成 Fe 、 Ni 、 Co 、 Sn 、 Zn 、 Ti 、 Mn 、 Mg 等的超细氧化物粉体^[9-12]。本文作者采用均匀沉淀法合成了 SnO_2 -石墨复合粉, 研究了其电化学性能。

1 实验

将 SnCl_4 和尿素按照一定比例溶于一定量含有聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, 简称 PVP) 的去离子水中, 搅拌溶解后将此混合溶液加热到 90°C , 并在此温度下恒温反应 4 h。在反应大约完成前约 20 min 时按一定的 SnO_2 : 石墨理论质量比机械搅拌下分批加入商用子电池专用人造石墨。加完后的悬浮液经超声分散一定时间, 冷却, 依次用去离子水和无水乙醇反复洗涤, 将得到的固体 120°C 真空干燥 24 h, 得到复合粉前驱体; 前驱体经一定温度的煅烧, 得到 SnO_2 -石墨复合粉。

采用热重分析(TGA)和差热分析(DTA)研究前驱体的热分解行为(TGA-SDTA851e 热分析系统, 瑞士梅特勒-托利多公司, 氩气气氛, 升温速率为 10°C/min); 采用 ICP 测定 SnO_2 -石墨复合粉中锡的含量。采用 X 射线衍射仪(XRD; Rigaku D/

MAX-gA) 和扫描电子显微镜(SEM; JSM 5600 LV) 分析样品的物相和表面形貌。

将 90% 的样品和 10% 的聚偏二氟乙烯(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大小面积为 1 cm^2 的工作电极, 在 120°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 mol/L LiPF_6 的 EG-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, 除首次循环外, 充放电截止电压为 $0 \sim 1.0 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 所示为含 30% SnO_2 (质量分数) 的复合粉前驱体的热分析曲线。从 TG 曲线上可以看到, 前驱体在 200°C 以前的质量损失十分明显, 可能是由于前驱体粉末中失去水分子所致。在前驱体中的水分子主要以吸附水、结合水、结晶水以及结构水等形式存在, 这些水分子与粉体的结合力依次增强, 随着煅烧温度的升高, 这些水分子将先后失去, 这个过程一直延续到近 600°C 。此后, TG 曲线上几乎是一条平坦的直线, 说明已经没有质量损失的产生。从 TG 曲线上可以看到, 从室温到 600°C , 前驱体共质量损失约 8.3%。根据式(1), 质量损失应该为 19.3%; 由于在前驱体中含有约 70% 的石墨,

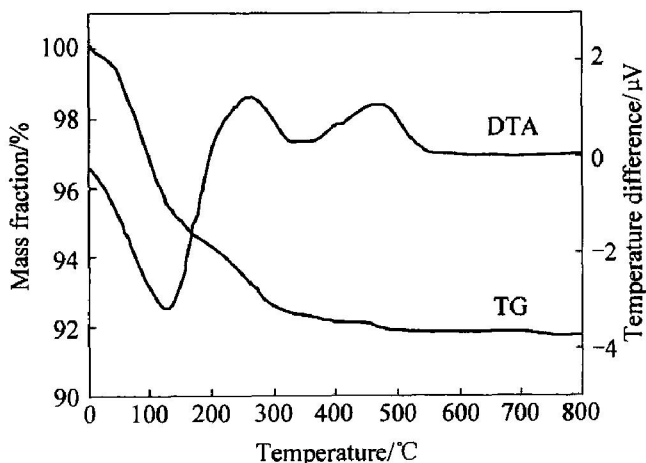


图 1 含 30% SnO_2 的 SnO_2 -石墨复合粉前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of SnO_2 -graphite composites with 30% SnO_2

因为煅烧是在氩气气氛中进行, 理论上石墨不应该有热质量损失。据此可以计算前驱体的理论质量损失率为 6.7%, 比实验值略小, 这可能是因为前驱体中还含有少量洗涤不完全的 NH₄Cl 和添加剂 PVP 所致。



从 DTA 曲线上可以看到, 粉体在 135 ℃ 左右形成了很强的吸热峰, 结合 TG 曲线分析, 可以认为这是前驱体失水时吸热所致。粉体在 270 和 470 ℃ 处分别出现了放热峰, 与此相对应, TG 曲线上也有两个质量损失步骤, 这可能是由于前驱体表面仍有少量洗涤不完全的 NH₄Cl 和添加剂 PVP 的分解所致。继续升高温度, DTA 上没有明显的热效应, 说明前驱体粉末中的 Sn(OH)₄ 已经完全转化为 SnO₂ 粉末。

根据热分析曲线, 本文作者认为复合粉适宜的煅烧温度应该在 600 ℃ 左右, 因此本研究中的煅烧温度都选在 600 ℃。

2.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为前驱体和经 600 ℃ 煅烧不同时间制备的含 30% SnO₂ 的复合粉的 X 射线衍射谱。由图 2 可见, 经 120 ℃ 真空干燥后的前驱体 X 射线衍射谱中没有发现标示 SnO₂(101)、(201) 和 (211) 面的 3 个主要衍射峰, 说明水合 SnO₂ 最初是无定形的。经煅烧后出现了这些特征峰, 但峰的强度太弱, 而且峰的宽化严重, 说明结晶并不完善, 但峰位与

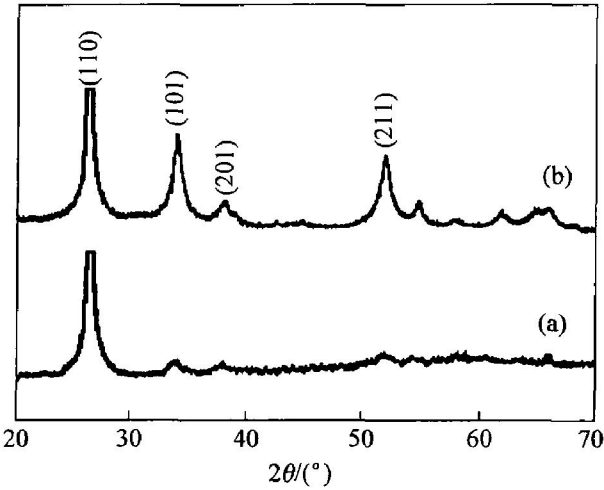


图 2 含 30% SnO₂ 的复合粉前驱体和经 600 ℃ 煅烧 4 h 制备的复合粉的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns for precursor (a) and SnO₂-graphite composite with 30% SnO₂ heat-treated at 600 ℃ for 4 h (b)

JCPDS 卡片 (41-1445) 一致, 证实了 SnO₂ 的存在。随着煅烧时间的延长, 代表 SnO₂ 的 X 射线衍射峰强度变大, 说明弥散在石墨表面的 SnO₂ 随着煅烧时间的延长结晶度提高。这些特征峰在 600 ℃ 煅烧 4 h 后仍然比较弱, 说明在此温度下晶体的增长并不明显。

值得提出的是, 在衍射角约为 26° 处出现的衍射峰除了包含 SnO₂ 的 (110) 晶面的衍射峰外, 还包含石墨的 (002) 晶面, 此峰应该是二者相互重叠的结果。从图上没有发现除石墨和 SnO₂ 以外的其他物质的衍射峰, 说明所合成的复合粉无杂相产生。

2.3 扫描电镜分析

图 3 所示为 SnO₂ 含量为 30% 的 nO₂-石墨复合粉的前驱体和经 600 ℃ 煅烧 4 h 的 SEM 像。从图 3 可以看到, 复合粉前驱体具有很明显的石墨片层结构特征, 但经 600 ℃ 煅烧 4 h 后, 复合粉的片层结构发生了明显的变化, 复合粉的颗粒变小了, 这可能是由于在煅烧过程中少部分石墨被氧化所致。

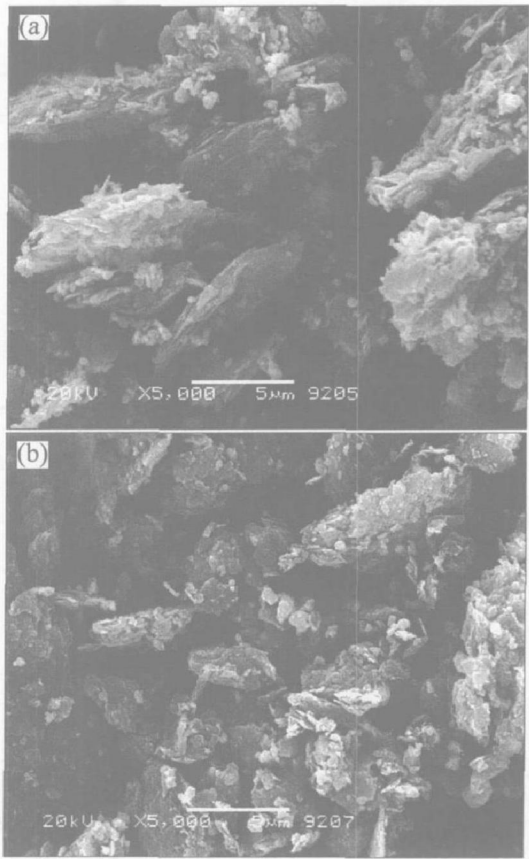


图 3 含 30% SnO₂ 的复合粉前驱体和经 600 ℃ 煅烧 4 h 制备的复合粉的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of precursor (a) and SnO₂-graphite composite with 30% SnO₂ heat-treated at 600 ℃ for 4 h (b)

2.4 SnO₂-石墨复合粉的电化学性能

图 4 所示为经 600 ℃煅烧 4 h 的 SnO₂ 含量为 30% 的 SnO₂-石墨复合粉的首次放电曲线。曲线上 1.0 V 左右出现有一明显的平台, 但后续循环中并不出现, 对应于 SnO₂ 的还原和 SEI 膜(固体电解质界面膜)的形成。不同 SnO₂ 含量的 SnO₂-石墨复合粉的电化学性能的比较列于表 1。

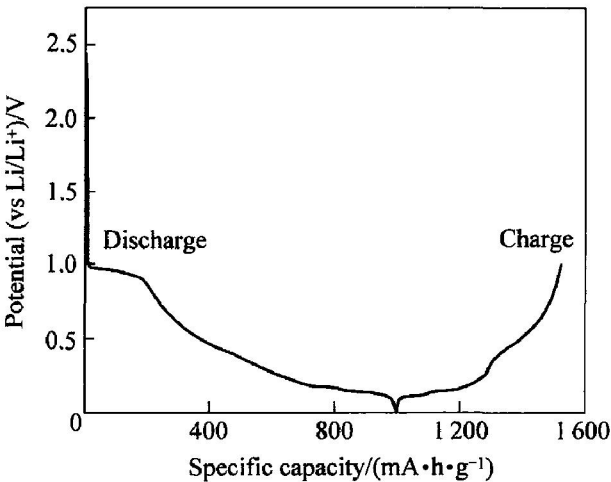


图 4 含 30% SnO₂ 的 SnO₂-石墨复合粉的首次充放电曲线

Fig. 4 First discharge and charge curve of SnO₂-graphite composites with 30% SnO₂

表 1 不同 SnO₂ 含量的 SnO₂-石墨复合粉的电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical properties of SnO ₂ -graphite composites with different SnO ₂ content				
$w(\text{SnO}_2)/\%$	Specific capacity/ (mA · h · g ⁻¹)	First cycle capacity loss/ (mA · h · g ⁻¹)	First cycle coulombic efficiency/ %	$R_{1/20}$
0	296	37	89	100
10	329	605	35	98
20	397	558	42	93
30	520	476	52	88
50	565	480	54	84
100	753	662	53	67

The specific capacity is calculated with the total mass of SnO₂ and graphite as the mass of active material; $R_{1/20}$ denotes the ratio of the 20th cycle specific capacity to 1st cycle specific capacity.

从表 1 中可以看出, 在石墨中加入 SnO₂ 后, 复合粉材料的容量明显增加, 当 SnO₂ 含量为 30%, 复合粉的比容量已经达到 520 mA · h/g, 为石墨理论容量的 1.4 倍; 但与石墨相比, 复合粉的首次循环库仑效率低得多, SnO₂ 含量为 30% 的复

合粉的首次循环库仑效率仅有 52%。

图 5 所示为复合粉的首次循环容量损失和容量保持率与 SnO₂ 含量关系图。从图 5 可以看到, 随着 SnO₂ 含量的增加, SnO₂-石墨复合粉的首次不可逆容量并不是线性增加, 而是存在一个最小值: 当 SnO₂ 含量大约 30% 时, SnO₂-石墨复合粉的首次循环不可逆容量最小。同时, 随着 SnO₂ 含量的增加, 复合粉的容量保持率呈线性下降。

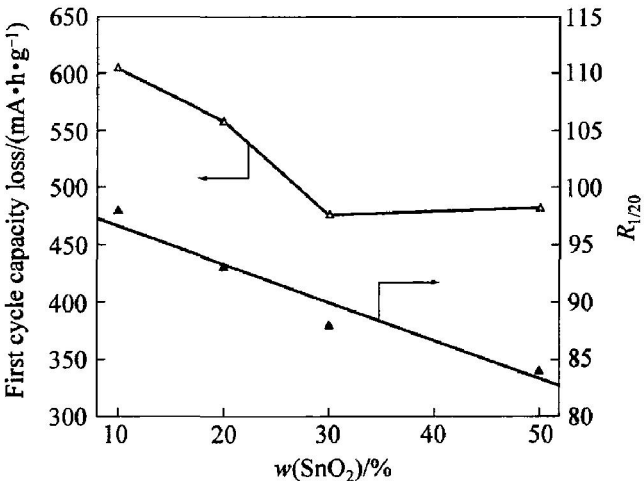


图 5 复合粉的首次循环容量损失和容量保持率与 SnO₂ 含量的关系

Fig. 5 Relationship between first cycle capacity loss and rate of capacity retained and SnO₂ content

图 6 所示为电流倍率为 0.1 C 时各种材料的比容量与循环次数的关系。由图 6 可见, SnO₂ 具有很高的初始容量, 同时具有很高的容量衰减率, 说明 Li₂O 相的存在并不足以缓解材料在循环过程中的体积变化和保证材料的循环性能。对于石墨, 尽管容量不及 SnO₂ 高, 但其循环性能很好, 在前 30 个循环中的比容量基本不变。由于存在 SnO₂, 复合粉具有较高的比容量。但不同 SnO₂ 含量的 SnO₂-石墨复合粉的容量随循环次数的变化也不一样。SnO₂ 含量较低时, 材料的循环性能要好些; SnO₂ 含量越高, 可能是由于 SnO₂ 粒子之间团聚的可能性越大, 也越容易, 导致循环性能越差^[13-16]。综合考虑比容量和循环性能, 可以看出, 含 30% SnO₂ 的复合粉的电化学性能相对较优秀。在 0.1 C 的电流倍率下进行充放电, 其初始容量达到 520.0 mA · h/g, 经 30 次循环后, 容量为 426.4 mA · h/g, 平均每次循环的容量损失为 3.12 mA · h/g, 占初始容量的 0.6%。

表 2 所列为含 30% SnO₂ 的复合粉经 600 ℃煅

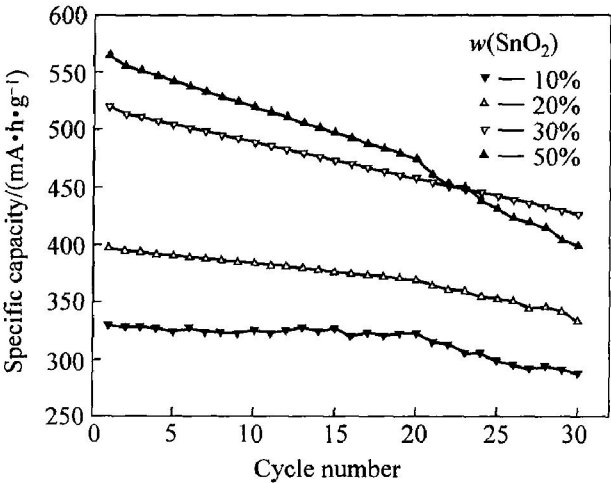


图 6 不同 SnO₂ 含量的 SnO₂-石墨复合粉的循环性能

Fig. 6 Cyclability of SnO₂-graphite composites with different SnO₂ content

烧 2 h、4 h 和 6 h 的首次充放电测试数据。从表 2 上可以看到,随着煅烧时间的延长,复合粉的首次放电容量和首次充电容量都增加。但首次循环的不可逆容量先降低后增加,导致首次循环库仑效率先增大后降低。这可能是因为随着煅烧时间增加,复合粉的粒度不断减小,比表面积不断增大,导致由于固体电解质界面膜(SEI 膜)等消耗的 Li⁺ 量也不断增大,所以不可逆容量增大;与此同时,由于复合粉的粒度变细,可以为锂离子提供更多的嵌入位置,因而首次放电容量不断增大,而这些嵌入到复合粉的锂离子却不能全部脱出来,也产生了不可逆容量。

表 2 含 30% SnO₂ 的复合粉经 600 ℃煅烧不同时间的首次充放电测试数据

Table 2 Data of first charge-discharge cycle of SnO ₂ -graphite composites with 30% SnO ₂ heat-treated at 600 ℃ for various times			
Calcining time/h	First discharge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	First charge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Coulombic efficiency/%
2	993.2	509.5	51.3
4	996.0	520.0	52.2
6	1048.1	531.4	50.7

图 7 所示为 600 ℃煅烧不同时间制备的含 30% SnO₂ 的复合粉的循环性能。可见,随着煅烧时间的增加,复合粉的循环性能明显变好。这可能与 600 ℃煅烧 2 h、4 h 和 6 h 制备的含 30% SnO₂ 的复合粉经 20 次循环后的容量保持率分别为 85.8%、

88.0%、89.2%。这与复合粉的粒度不断变得均匀和细小有关。

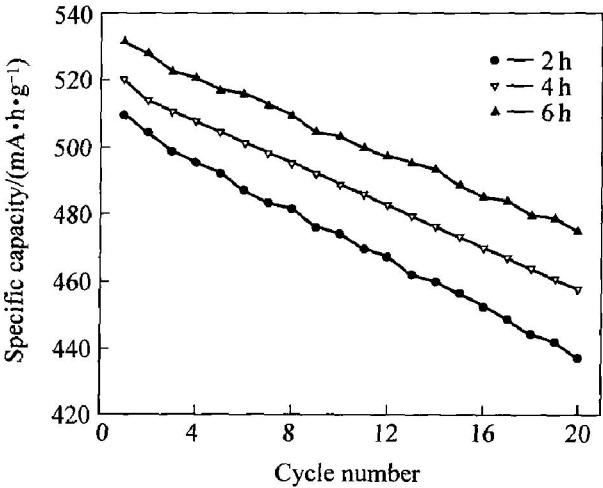


图 7 600 ℃不同煅烧时间制备的含 30% SnO₂ 复合粉的循环性能

Fig. 7 Cyclability of SnO₂-graphite composites with 30% SnO₂ content heat-treated at 600 ℃ for different time

图 8 所示为放电过程中含 30% SnO₂ 的复合粉的交流阻抗谱随荷电状态的变化。从图 8 上可以看到,除了图 8(f) 外,不同放电状态下的交流阻抗谱在图象上比较相似,均由一个高频区的半圆与一条低频区的直线组成;而放电到 0.148 V 时交流阻抗谱的低频直线部分开始变化成一个不完整的圆弧和

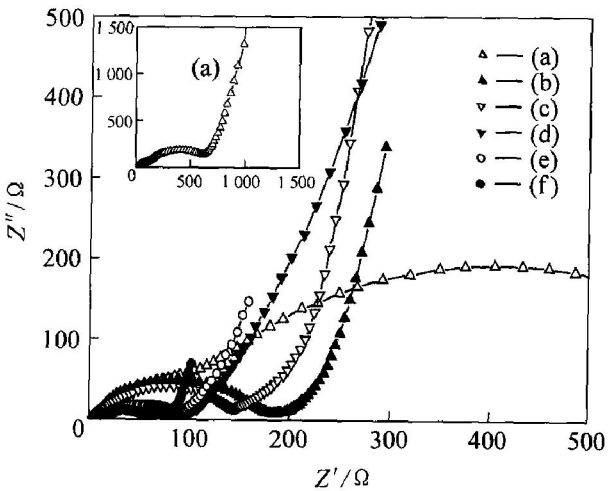


图 8 含 30% SnO₂ 的复合粉放电过程中不同荷电态下的交流阻抗谱

Fig. 8 AC impedance spectra of SnO₂-graphite composites with 30% SnO₂ at different discharge states (a) -2.726 V; (b) -2.215 V; (c) -1.804 V; (d) -1.207 V; (e) -0.523 V; (f) -0.148 V

一条直线见图 8(f)。从电极体系的阻抗来看,在开路电位时,电极的阻抗很大,但随着放电程度的加深,阻抗变得越来越小。这可能是由于随着放电的进行,电极得到充分的活化所致。

3 结论

1) 以 SnCl_4 为原料,尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀法制备了 SnO_2 -石墨复合粉。经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 的复合粉的 X 射线衍射谱中只出现了标识石墨和 SnO_2 的衍射峰,说明复合粉中除了石墨和 SnO_2 外,没有其他杂相产生。

2) 经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 的复合粉具有较高的可逆容量和循环性能,含 30% SnO_2 的复合粉在 0.1 C 的电流倍率下进行充放电,其初始容量达到 $520.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经 30 次循环后平均每次循环的容量衰减率为 0.6%,表明 SnO_2 -石墨复合粉是一种具有发展前途的锂离子电池负极材料。

REFERENCES

- [1] Courtney I A, Dahn J R. Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(6): 2043 - 2052.
- [2] HE Ze-qiang, LI Xin-hai, WU Xian-ming, et al. Preparation and electrochemical properties of nanosized tin dioxide electrode material by sol-gel process[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(4): 998 - 1002.
- [3] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion storage material[J]. Science, 1997, 276: 1395 - 1397.
- [4] Courtney I A, Dahn J R. Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO_2 and Sn_2BPO_6 glass[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(9): 2943 - 2948.
- [5] Machill S, Shodai T, Sakurai Y, et al. Electrochemical characterization of tin based composite oxides as negative electrodes for lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1998, 73(2): 216 - 223.
- [6] 何则强, 李新海, 熊利芝, 等. 锡基复合氧化物的高能球磨法制备及其电化学性能[J]. 无机化学学报, 2004, 20(1): 102 - 106.
HE Ze-qiang, LI Xin-hai, XIONG Li-zhi, et al. Preparation and electrochemical properties of tin-based composite oxide by high-energy ball-milling method[J]. Chin J Inorg Chem, 2004, 20(1): 102 - 106.
- [7] 何则强, 李新海, 熊利芝, 等. 锂离子电池锡氧化物基负极材料的湿化学合成与电化学性质[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 176 - 180.
HE Ze-qiang, LI Xin-hai, XIONG Li-zhi, et al. Wet chemical synthesis and electrochemical properties of tin oxide-based materials as negative electrode for lithium ion batteries[J]. Chin J Inorg Chem, 2005, 21(2): 176 - 180.
- [8] 陆九芳, 李总成, 包铁竹. 分离过程化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
LU Jiufang, LI Zong-cheng, BAO Tie-zhu. Chemistry of Separation Process[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993.
- [9] 张明月, 廖列文. 均匀沉淀法制备纳米氧化物研究进展[J]. 化工装备技术, 2002, 23(4): 18 - 20.
ZHANG Ming-yue, LIAO Lie-wen. Progress of research on preparation of nanometer oxide by homogeneous precipitation method[J]. Chemical Equipment Technology, 2002, 23(4): 18 - 20.
- [10] Djuricic B, Kolar D, Memic M. Synthesis and properties of Y_2O_3 powder obtained by different methods[J]. J Eur Ceram Soc, 1992, 9: 75 - 82.
- [11] Djuricic B, Pickering S, McGarry D, et al. Properties of zirconia powders produced by homogeneous precipitation[J]. Ceram Int, 1995, 21(3): 195 - 206.
- [12] Song K S, Kang Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method[J]. Mater Lett, 2000, 42(5): 283 - 289.
- [13] Li H, Shi L H, Lu W, et al. Studies on capacity loss and capacity fading of nanosized SnSb alloy anode for Li -ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(8): A915 - A922.
- [14] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, 2: 547 - 549.
- [15] Wang Y, Lee J Y, Chen B H. Microemulsion synthesis of tin oxide-graphite nanocomposites as negative electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6(1): A19 - A22.
- [16] Lee J Y, Zhang Rui-fen, Liu Zhao-lin. Dispersion of Sn and SnO on carbon anodes[J]. J Power Sources, 2000, 90: 70 - 75.

(编辑 龙怀中)