

SnO₂/Ni 复合锂离子电池负极材料的制备及其电化学性能

陈 轩, 刘继强, 高明霞, 刘永锋, 潘洪革

(浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 采用机械球磨法将纳米 SnO₂ 和 Ni 粉末复合, 作为锂离子电池负极材料。采用 XRD、SEM、TEM 和 EDS 分析球磨过程中材料结构和形貌的变化。对 SnO₂/Ni 复合负极材料的首次库仑效率、循环稳定性及 CV 曲线等进行测试分析。结果表明: 将复合粉末球磨适当时间后, SnO₂ 和 Ni 可形成结合充分、颗粒尺寸细小、分布均匀的复合材料; SnO₂ 和 Ni 的复合可有效提高 SnO₂ 的首次库仑效率和循环稳定性; SnO₂/Ni 复合负极材料的循环稳定性随球磨时间的延长而增加, 但电极的首次库仑效率随球磨时间的延长呈先增加后下降的趋势; Ni 的引入有效减小了 SnO₂ 在首次充放电循环过程中生成 Li₂O 的不可逆反应程度, 并在随后的循环过程中部分以 Li-O 化合物的形式进行可逆反应。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 球磨; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

Fabrication and electrochemical properties of SnO₂/Ni composite anodes for lithium ion batteries

CHEN Xuan, LIU Ji-qiang, GAO Ming-xia, LIU Yong-feng, PAN Hong-ge

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nano SnO₂ and Ni powders were ball-milled to form composites as anode materials for lithium ion batteries. The structure and morphology of the composites were analyzed and observed by XRD, SEM, TEM and EDS. The electrochemical properties, including the first coulombic efficiency, cycle performance and CV curves, were tested. The results show that SnO₂ and Ni combine tightly, forming SnO₂/Ni composite with small particles. Nano-SnO₂ particles disperse uniformly in the Ni-based matrix. The combination of SnO₂ with Ni can obviously increase the first coulombic efficiency and cycle stability of the anode. Moreover, with the increase of the ball-milling time, the first coulombic efficiency of SnO₂/Ni anode first increases then decreases, while the cycle stability almost increases monotonously. The introduction of Ni can reduce effectively the irreversible reaction of SnO₂ and Li that forms Li₂O and also favors partial Li₂O to be reversible in the forms of Li-O compounds in the following cycles.

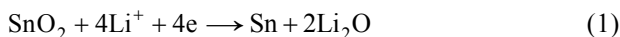
Key words: lithium ion batteries; anode materials; ball-milling; electrochemical properties

自 20 世纪 90 年代锂离子电池问世以来, 作为商用的负极材料一直主要是碳材料。随着锂离子电池在高能量、长寿命和高功率电池领域需求的不断增加, 对电极材料性能的要求日益提高。碳负极材料的理论容量仅为 372 mA·h/g, 已不能满足要求, 因此, 高容量锂离子电池负极材料的研究和开发极为迫切。Si 基

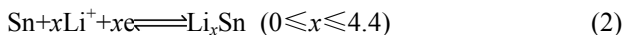
负极材料^[1-3]、过渡金属氧化物^[4-7]、Sn 基负极材料^[8-11]等作为锂离子电池负极材料具有高达 1~2 A·h/g 或更高的理论容量, 因而受到广大研究者的不断重视, 但其首次不可逆容量大和循环衰退快等问题亟待解决。

纳米 SnO₂ 具有高达 1.8 A·h/g 的首次放电容量^[8], 是一种极具发展潜力的锂离子电池负极材料, 但其首

次不可逆容量也很高。 SnO_2 负极首次不可逆容量大的主要原因被认为是在首次放电过程中 SnO_2 与 Li^+ 反应生成了基本不可逆的 Li_2O ^[12]:



此外, 电极材料与电解液反应在电极表面生成固体电解质界面(SEI)膜, 消耗了部分 Li^+ , 导致电极的不可逆容量。而放电过程中 Sn 与 Li^+ 反应生成各种 Li-Sn 合金^[12]:



上述过程导致严重的体积膨胀, 使 SnO_2 电极易于开裂、粉化和剥落, 失去电化学活性, 导致较差的循环稳定性。因此, 国内外学者采用多种方法, 如通过减小 SnO_2 的尺寸、优化其微观结构和与其他材料复合形成复合材料等以减小 SnO_2 的首次不可逆容量和提高其循环稳定性^[13-16]。在 SnO_2 中引入非活性/弱活性第二相, 被认为是一种能有效抑止活性相的体积膨胀、提高电极材料循环稳定性的有效方法^[17-19]。

本文作者采用机械球磨法制备纳米 SnO_2/Ni 复合材料, 拟通过 Ni 的引入, 减少在首次充放电过程中 Li_2O 的生成和减小 SnO_2 在循环过程中的体积膨胀及使部分 Li_2O 分解并实现部分可逆, 从而提高 SnO_2 负极的可逆容量及其循环稳定性。并对复合材料的制备工艺、结构及其电化学性能间的相关性进行分析研究。

1 实验

以商用纳米 SnO_2 为初始原材料, 其形貌如图 1 所示。由图 1 可知, 纳米 SnO_2 具有较规则的多边形外形, 尺寸约为 30 nm。将 SnO_2 和金属镍粉(粒径约为 76 μm)按质量比 1:1 混合, 进行高能球磨, 制备 SnO_2/Ni 复合材料。采用不锈钢球磨罐及磨球, 球料比为 20:1, 球磨转速为 500 r/min, 球磨时间为 1~120 h。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku-D/MAX-2550PC 型, 日立公司生产)对所得产物进行物相分析, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 波长为 1.540 6 Å, Ni 滤波片, XRD 的功率参数为 40 kV、20 mA, 以步进扫描方式采集数据, 步长为 0.02°, 每步计数时间为 1 s。采用全谱拟合法计算样品中各相的相丰度、晶胞参数和晶粒尺寸。晶粒尺寸根据 Scherrer 公式计算:

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中: $d_{(hkl)}$ 为晶粒(hkl)晶面对应的尺寸; β 是衍射峰

的半高宽; θ 是布拉格角; λ 为波长; k 是常数, 为 0.9。球磨产物的形貌采用扫描电镜(SEM, S-4800, 日本生产)和透射电镜(TEM, JEM-2110, 日本生产)进行观察, 成分及分布分别采用 SEM 和 TEM 下的能谱仪(EDS)进行分析。

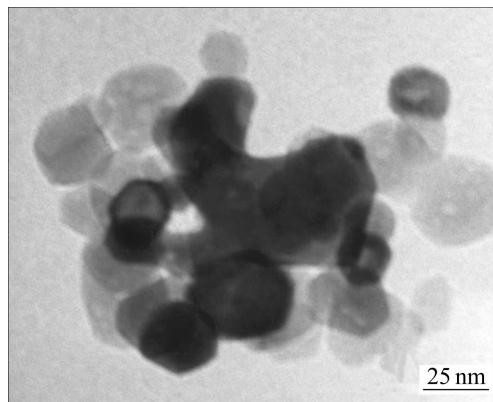


图 1 商业纳米 SnO_2 的 TEM 像

Fig. 1 TEM image of commercial nano- SnO_2 powders

SnO_2/Ni 复合负极材料的电化学性能测试以 CR2025 型扣式电池为测试模型。以 NMP 为溶剂, 将 SnO_2/Ni 复合材料、导电剂乙炔黑及黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 85:10:5 调成浆料, 搅拌混合均匀, 均匀涂于泡沫镍上, 并在 110 °C 下真空干燥 12 h, 作为负极。负极上 SnO_2/Ni 的涂覆量约为 5 mg。以锂片(纯度 > 99.9%)为对电极, 以 Celgard2300 聚丙烯多孔膜为隔膜, 以 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙酯 EC/碳酸二甲酯 DMC(质量比为 1:1)的混合溶液作为电解液。电池组装在德国 MBRAUN 公司生产 LABSTAR 手套箱中完成, 手套箱中充满高纯氩气。电池装配完后立即用模具在粉末压片机上将电池壳封口。

对模拟电池进行恒电流充放电测试(Land 电池测试系统, 武汉市金诺电子有限公司生产)和循环伏安(CV)测试(Arbin-001 MITS 2.9-BT2000 测试仪, 美国生产)。电极充放电曲线测试的电压范围为 0.01~3.0 V(vs Li/Li^+), 电流密度为 50 mA/g。CV 曲线的测试电压范围为 0~3 V, 扫描速率为 0.1 mV/s。电化学性能测试温度均为 25 °C。

2 结果与分析

2.1 SnO_2/Ni 复合材料的结构和形貌

图 2 所示为 SnO_2 与 Ni 经不同时间球磨后产物的 XRD 谱。由图 2 可见, 球磨 1 h 后, 产物主要还是由

SnO₂(四方金红石)和金属镍(面心立方)组成。但随着球磨时间的延长, SnO₂的衍射峰逐渐变宽变弱, 球磨 120 h 后, SnO₂ 相的衍射峰基本消失。这主要是由于在球磨过程中 SnO₂ 晶粒不断细化及非晶化引起的。此外, 从 XRD 谱还可发现, 当球磨时间达到 10 h 后, 在镍的(111)晶面衍射峰的左侧出现了明显的新衍射峰, 并随着球磨时间的延长, 该峰的相对强度(相对于其他特征峰的强度)不断增强, 且峰位不断向小角度方向移动, 而镍相(111)晶面的特征峰强度则不断减弱, 甚至基本消失。

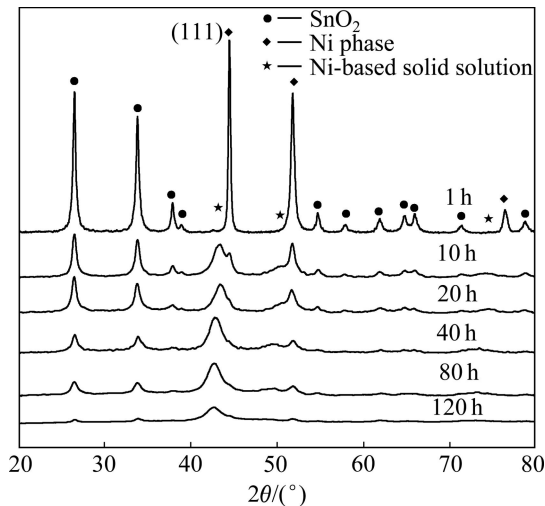


图 2 SnO₂ 和 Ni 经不同时间球磨后产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of SnO₂ and Ni ball-milled for different times

对经 20 和 40 h 球磨样品成分在 SEM 下采用 EDS 分析, 结果如表 1 所列。由表 1 可见, 球磨后样品中出现了较多的 Fe 及少量的 Ni。这主要是在球磨过程中从球磨罐及磨球引入的。Fe 和 Cr 的原子半径分别为 1.71 Å 和 1.85 Å, 比 Ni 的原子半径(1.62 Å) 大。由此推断, 经不同时间球磨后, Ni 相主峰明显向小角

表 1 不同时间球磨的 SnO₂/Ni 样品成分的 EDS 测试结果

Table 1 Compositions of SnO₂/Ni composites prepared by different times of ball-milling detected by EDS

Ball-milling time/h	x/%				
	Sn	Ni	Fe	Cr	O
20	14.8	42.6	9.3	2.56	30.7
40	10.9	31.1	23.9	6.46	27.7

度方向的变化是由于生成了 Ni-Fe-Cr 固溶体。

对样品的 XRD 数据结合 Jade 和 Rietical162 软件进行分析, 产物中各相的含量及其晶胞参数列于表 2。由于在球磨过程中 SnO₂ 及 Ni 的非晶化, 各相含量分析结果的准确性降低, 但分析结果还是对球磨过程中材料结构演变的分析具有一定的指导作用。

从表 2 可知, 随球磨时间的延长, SnO₂ 的晶粒尺寸((110)晶面)不断减小, 但 SnO₂ 的晶胞参数基本没有发生变化。与 Ni 同样具有面心立方结构的 Ni 基固溶体相的晶胞参数(*a*)比 Ni 的略大, 并随球磨时间的延长不断增加, 这也和 Fe、Cr 的固溶度增加相一致。计算的 SnO₂ 相含量随球磨时间的增加而不断降低, 这与其在 XRD 谱上所表现的衍射峰强度不断减弱及宽化, 并向非晶化转变相一致。

SnO₂ 和 Ni 经不同时间球磨后产物的 SEM 像如图 3 所示。球磨 1 h 后, 镍颗粒与 SnO₂ 颗粒基本还处于分离状态, 没有形成有效结合(见图 3(a))。当球磨时间为 10 和 20 h 时, 镍颗粒与 SnO₂ 已充分结合, 但部分 SnO₂/Ni 颗粒团聚, 其大小比经 1 h 球磨产物的要大(对比图 3(a)和(c))。球磨时间延长到 40 h, SnO₂/Ni 颗粒则又明显细化(见图 3(d))。但随球磨时间进一步延长到 80 h 及以上时, 很大一部分 SnO₂/Ni 颗粒又开始团聚长大(见图 3(e)和(f))。

表 2 SnO₂ 和 Ni 经不同时间球磨后产物中各相含量、晶体结构参数和 SnO₂ 晶粒((110)面)尺寸

Table 2 Phase content, cell parameters and grain size of SnO₂ (face (110)) of products of SnO₂ and Ni ball-milled for different times

Ball-milling time/h	SnO ₂			Ni phase			Ni-based solid solution	
	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	w/%	Grain size/nm	<i>a</i> /nm	w/%	<i>a</i> /nm	w/%
1	4.738 2	3.185 2	71	25.1	3.522 4	29	3.564 4	—
10	4.737 2	3.184 8	41	16.0	3.521 6	9	3.616 3	50
20	4.737 5	3.182 3	41	13.3	—	—	3.601 2	59
40	4.741 1	3.181 0	31	11.1	—	—	3.657 0	69
80	4.727 0	3.177 9	18	9.5	—	1	3.657 7	81

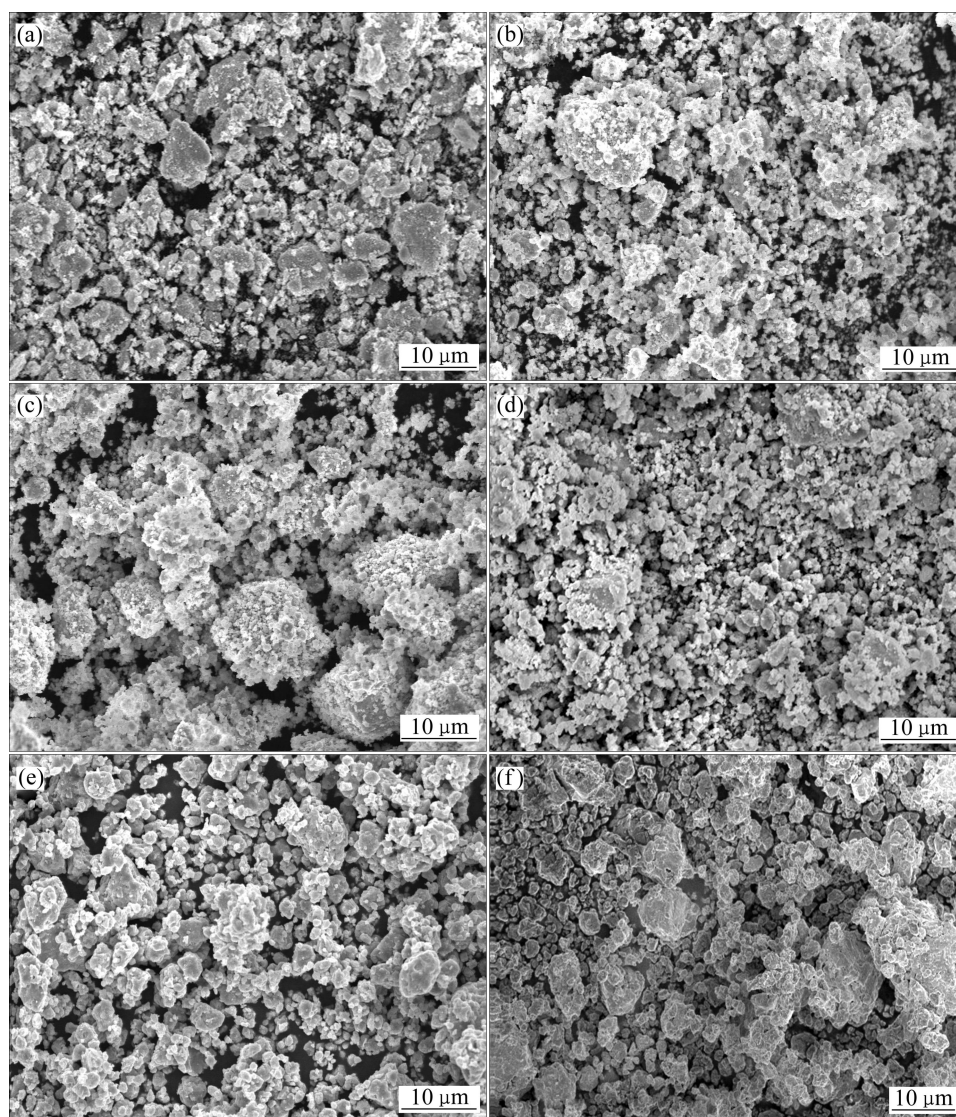


图 3 SnO_2 和 Ni 经不同时间球磨后产物的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of products from SnO_2 and Ni ball-milled for different times: (a) 1 h; (b) 10 h; (c) 20 h; (d) 40 h; (e) 80 h; (f) 120 h

图 4(a)、(b)和(c)所示分别为 SnO_2 和 Ni 经 1、10 和 20 h 球磨后产物的 TEM 像。从图 4(a)可清楚地看到, 经 1 h 球磨后多边形的 SnO_2 和 Ni 基本呈分离状态; 球磨 10 h 后, SnO_2 和 Ni 已基本结合成一体(见图 4(b)); 球磨 20 h 后, SnO_2 和 Ni 已充分结合成为一体。图 5 所示为经 20 h 球磨后的 SnO_2/Ni 复合材料的 TEM 像及 Ni、Sn 和 O 元素 EDS 面分布。由图 5 可知, SnO_2 在 Ni 基固溶体基体中分布均匀。 SnO_2 和 Ni 经 10 h 以上球磨后形成了 SnO_2 颗粒分布于 Ni 基固溶体基体的复合材料。

2.2 SnO_2/Ni 复合电极材料的电化学性能

SnO_2 与 Ni 经不同时间球磨后产物及商业纳米

SnO_2 的首次放电、充电容量和首次库仑效率列于表 3。由于 Ni 基固溶体相为非脱嵌锂活性相, 而在本实验中, 表征 SnO_2/Ni 电极的比容量时电极质量包含了 Ni 的质量, 因而复合材料电极的首次放电、充电容量均较商业纳米 SnO_2 的明显低, 但其首次库仑效率比商业纳米 SnO_2 的(56%)明显增加。随球磨时间从 1 h 增加到 10 h, SnO_2/Ni 复合负极的首次库仑效率从 61% 增加到 75%。球磨时间为 20 h 时, 电极的库仑效率进一步增加到 78%。但随球磨时间的进一步延长, 材料的首次库仑效率反而有所下降, 经 120 h 球磨后, 复合材料的首次库仑效率降到 66%。复合材料负极首次库仑效率改善的主要原因可能是 SnO_2 与 Ni 复合后, 其在首次放电过程中形成的非活性 Li_2O 量减少。

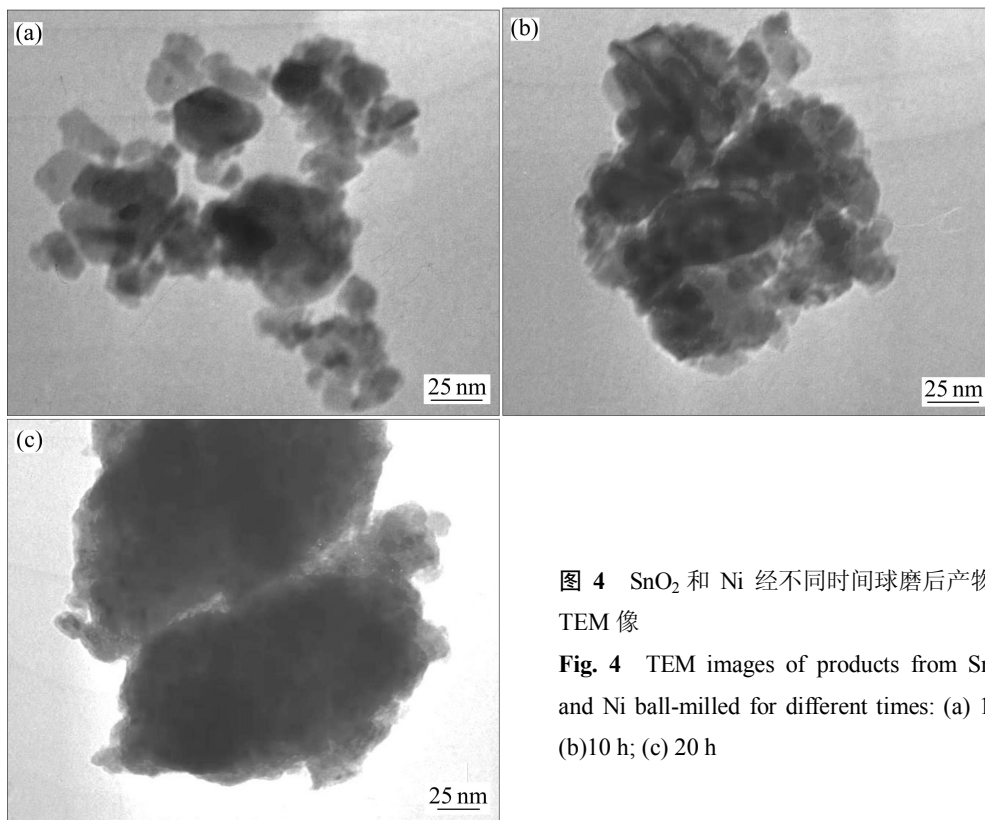


图 4 SnO_2 和 Ni 经不同时间球磨后产物的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of products from SnO_2 and Ni ball-milled for different times: (a) 1 h; (b) 10 h; (c) 20 h

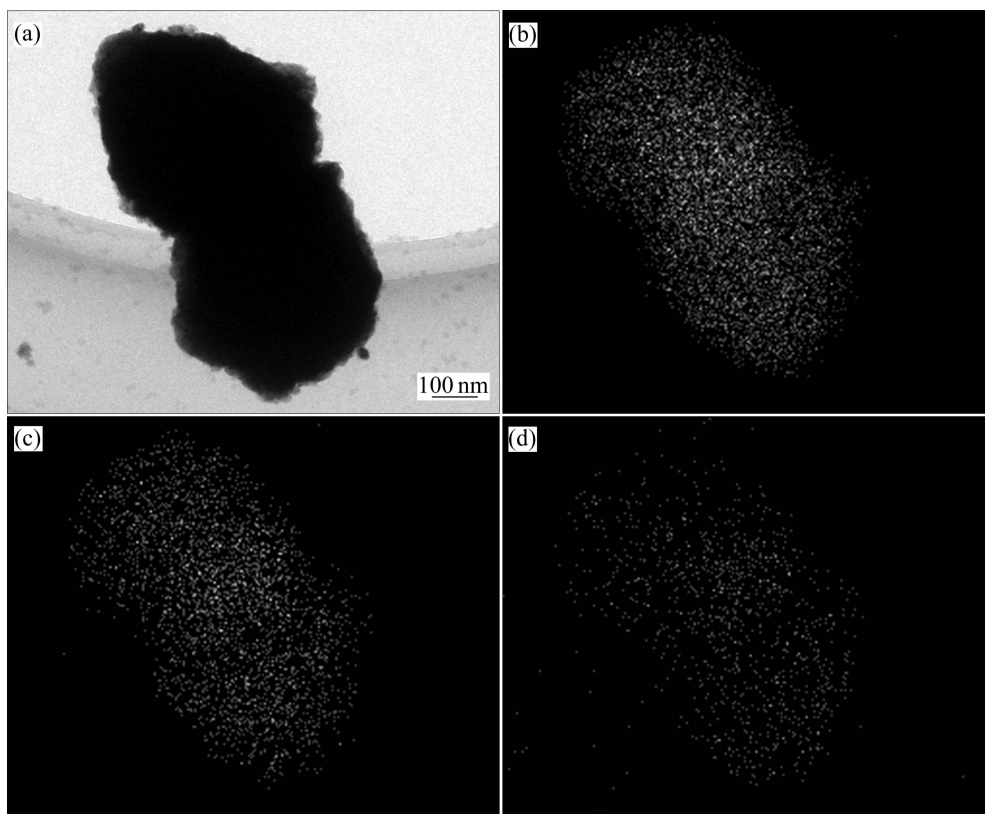


图 5 SnO_2 和 Ni 经 20 h 球磨后产物的 TEM 像及 Ni、Sn 和 EDS 元素面分布

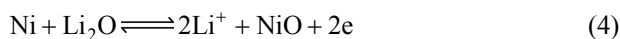
Fig. 5 TEM image of product from SnO_2 and Ni ball-milled for 20 h (a) and its corresponding EDS plane maps of Ni (b), Sn (c) and O (d)

表 3 不同时间球磨的 SnO_2/Ni 复合材料负极及商业 SnO_2 负极的首次放电、充电容量和首次库仑效率

Table 3 First discharge, charge capacities and first coulombic efficiencies of anodes of SnO_2/Ni composites prepared by different times of ball-milling and commercial nano- SnO_2

Sample	Ball-milling time/h	First discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	First charge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	First coulombic efficiency/%
SnO_2/Ni	1	707	429	61
	10	564	424	75
	20	650	504	78
	40	437	301	69
	80	396	266	67
	120	397	262	66
Pristine nano- SnO_2	—	1 604	891	56

SnO_2 与金属镍经较短的时间(1 h)球磨后, 由于镍和 SnO_2 在很大程度上处于分离状态, 对改善 SnO_2 的首次库仑效率作用还较有限。但随球磨时间延长到 10 h, SnO_2 与 Ni 的充分结合, Ni 促进了部分由反应式(1)生成的 Li_2O 的分解。POIZOT 等^[20]报道了在充电过程中, Ni 可使部分 Li_2O 发生分解, 反应如下:



因而, Ni 的引入有效提高了 SnO_2 的首次库仑效率。尤其在球磨 20 h 后, SnO_2 与 Ni 有效结合, 形成的 SnO_2/Ni 颗粒较细小, 材料显示出最大的首次库仑效率及首次放电和充电容量。但随球磨时间的进一步延长, SnO_2 非晶化倾向增大, SnO_2/Ni 颗粒团聚, 镍基相的成分发生了较大的变化, 都可能是导致材料首次库仑效率及其首次放电、充电容量反而降低的原因。

图 6(a)和(b)所示分别为初始纳米 SnO_2 电极和 SnO_2/Ni 复合材料电极的循环性能曲线。由图 6 可见, 纳米 SnO_2 虽然其首次放电容量大, 但其循环衰退非常快, 经 20 次循环后, 其容量仅为 $140 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。 SnO_2 与 Ni 复合后, 其循环稳定性得到明显改善, 尤其是球磨时间增加到 40 h 及以上。在 30 次循环后, 经 1 h 球磨的样品其容量仅为 $100 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 而经 40 和 80 h 球磨样品的容量分别为 $175 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $225 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。复合材料电极循环稳定性的改善一方面是由于 Ni 与 Li_2O 反应, 使部分 Li_2O 分解进入可逆循环, 提高了 SnO_2 的利用率; 另一方面, SnO_2/Ni 复合材料中各相的晶粒细化甚至非晶化在一定程度上缓冲了放电过程中生成 Li-Sn 合金(见式(2))产生的体积膨胀。

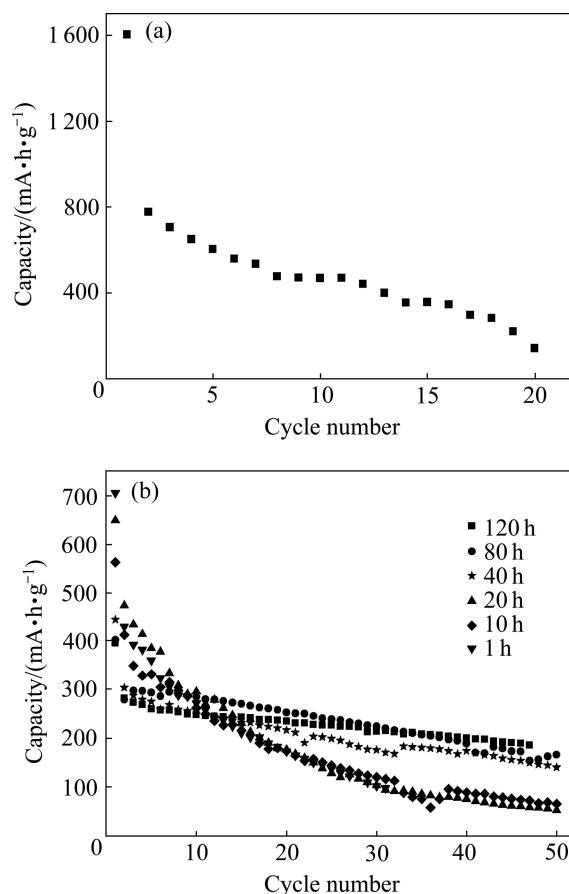


图 6 纳米 SnO_2 电极与经不同时间球磨的 SnO_2/Ni 复合材料电极的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of anodes of pristine SnO_2 (a) and SnO_2/Ni composite(b) prepared by different ball-milling times

图 7(a)和(b)所示分别为纳米 SnO_2 电极和 SnO_2 与 Ni 经 20 h 球磨获得的复合材料电极的前三次循环的充放电曲线。从图 7(a)可见, SnO_2 电极在首次放电过程中, 在约 0.85 V 存在一较宽的放电平台, 在随后的循环中, 该平台基本消失, 该平台主要对应于反应式(1)。此外, 在 0.8~0.5 V 间又出现一较小的放电平台, 随后放电电压不断下降, 直至截止电压。该低电压区域的反应主要对应于反应式(2), 形成不同类型的 Li-Sn 合金。此外, SEI 膜的形成也通常在 0.8 V 左右的电压范围。而对于 SnO_2/Ni 复合电极, 首次放电曲线上位于 0.85 V 左右的放电平台明显减小, 并且在第二和第三次循环的放电过程中该平台也基本消失。这初步说明了 Ni 的添加可减少反应式(1)的不可逆性。在 SnO_2 电极的充电曲线上, 不管是首次还是在随后的循环中, 均出现了两个较明显的平台, 一个基本位于 0.5~1.0 V, 该低电位区的充电平台对应于 Li-Sn 合金中 Li 的脱出; 另一个出现在 1.0~2.0 V 范围, 该平台

应为 Li_2O 中 Li 脱出的反应。而对于 SnO_2/Ni 复合电极的充电曲线,除了 0.5~1.0 V 电压范围的电压平台明显减小,在 1.0~2.0 V 和 2.0 V 以上区域还可见两个充电平台。相比于 SnO_2 电极, SnO_2/Ni 复合电极中高电位区域的充电容量相对于低电位区域的充电容量增加,这也进一步说明 Ni 促进了在首次放电过程中形成的 Li_2O 在充电过程中的部分分解,部分进入可逆循环。

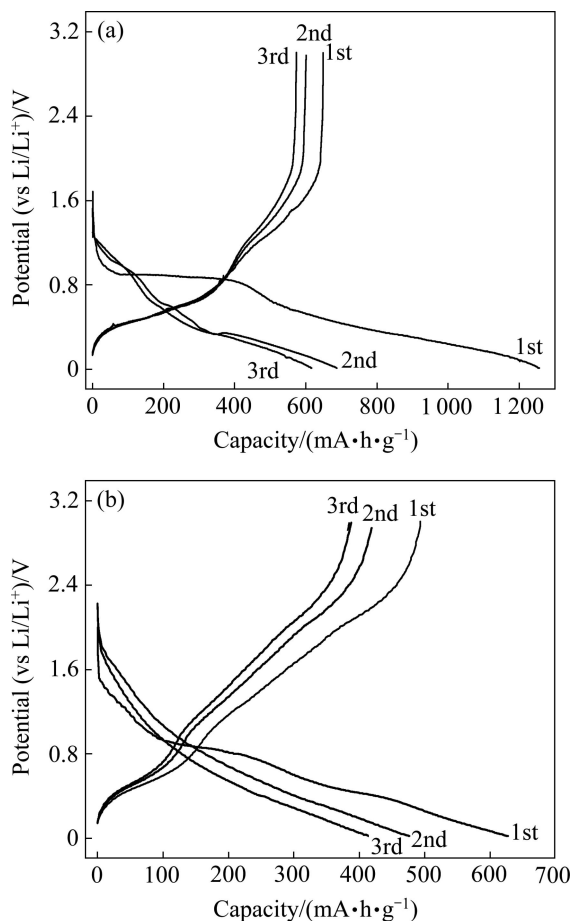


图7 纳米 SnO_2 电极与经 20 h 球磨的 SnO_2/Ni 复合材料电极的前三次充放电曲线

Fig. 7 Discharge/charge curves of 1st three cycles of pristine SnO_2 (a) and SnO_2/Ni composite prepared by 20 h of ball-milling(b)

图 8(a)和(b)所示为纳米 SnO_2 电极和经 20 h 球磨的 SnO_2/Ni 复合材料电极的循环伏安曲线。从图 8(a)可见, 纳米 SnO_2 电极在首次循环时, 在约 0.65 V 和 0.75 V 的位置各出现强度很大的还原峰, 这和 SnO_2 电极在首次放电过程中在该电压范围出现的两个放电平台也相对应, 此电压区的反应主要来自于反应式(1)。此外, 该峰包含的反应可能还有 SnO_2 颗粒表面与电解液生成钝化膜(SEI)的反应。但是该峰在随后的

循环中都没有出现, 也进一步说明该反应具有很大的不可逆性。在第二、三次循环中, 取而代之的在约 0.85 V 出现了可逆的还原峰, 该电压范围的还原峰被认为是部分 Li 又生成了 Li-O 化合物^[21]。由其不同的反应电位可知, 其生成的化合物与首次放电过程中形成的 Li_2O 有所不同, 其相对应的氧化反应(脱锂反应)出现在 1.3 V。该还原氧化反应具有较好的可逆性。与该还原氧化峰对应的电位在其放电和充电曲线上也出现了平台(见图 7(a))。循环伏安曲线中在 0.3 V 以下的反应均为 Li-Sn 合金生成的反应, 不同的峰位对应于不同程度的嵌锂反应。而对于 SnO_2/Ni 复合电极, 在约 0.65 V 出现的不可逆还原峰很弱, 表明复合电极的首次不可逆容量明显降低。此外, 在复合电极上没明显显示了生如 SnO_2 电极中位于 0.85 V 的还原反应, 但在约 1.3 V 处仍存在氧化峰。此外, 在更高的电位(约 1.6 V)出现了还原峰, 与之相对应, 在约 2.1 V 处出现了一个氧

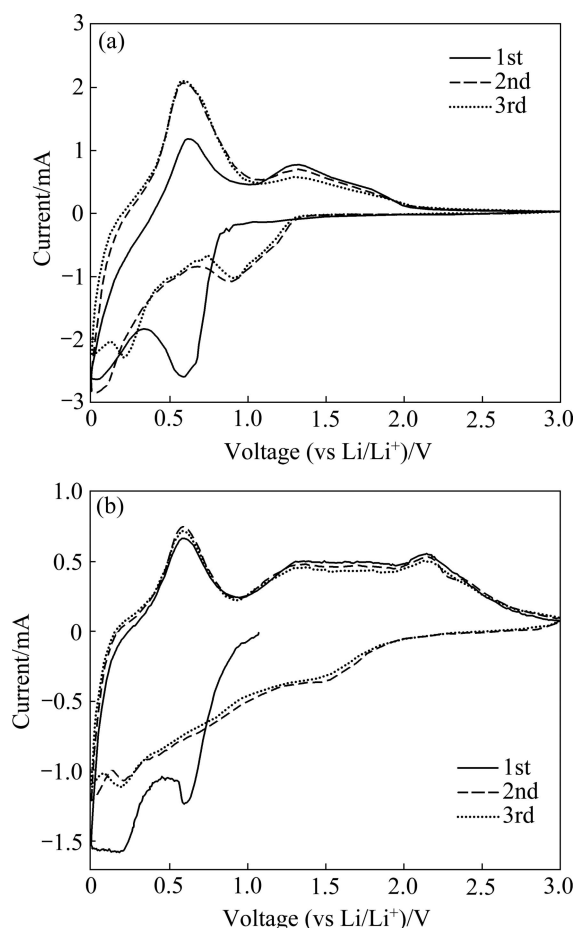


图8 纯纳米 SnO_2 电极(a)和 SnO_2/Ni 复合材料电极(球磨 20 h)(b)前三次循环的 CV 曲线

Fig. 8 CV curves of 1st three cycles of anodes of commercial SnO_2 (a) and SnO_2/Ni composites prepared from 20 h of ball-milling(b)

化峰。根据 KANG 等^[4]的报道,这对氧化还原峰对应于 Ni 作为催化剂对 Li_2O 的部分可逆氧化还原反应(反应式(4))。 SnO_2/Ni 复合电极中氧化还原反应对应的电位与其充放电曲线上出现的平台也有很好的一致性。可见, Ni 的存在改变了 Li_2O 的分解和形成 Li-O 化合物的方式和过程,并使 SnO_2/Ni 复合材料电极的首次库仑效率及循环性能得到有效提高。

尽管球磨过程中 Ni 与球磨罐和磨球中的 Fe、Cr 合金元素发生了一定程度的固溶,但生成的 Ni 基固溶体减小了 SnO_2 在循环过程中发生的体积膨胀,可有效分解 SnO_2 在首次循环过程中生成的部分 Li_2O ,减小 SnO_2 电极的首次不可逆容量,并在随后循环过程中使部分 Li-O 化合物具有可逆的脱嵌锂特性,提高电极的循环稳定性。

3 结论

1) 纳米 SnO_2 在与金属 Ni 的球磨过程中,随球磨时间的延长,其晶粒不断细化甚至非晶化。经 10~20 h 球磨后, SnO_2 已与镍颗粒有效结合,并在 Ni 基体中均匀分布,但部分 SnO_2/Ni 颗粒存在团聚。随球磨时间延长到 40 h, SnO_2/Ni 颗粒明显细化和均匀化,但进一步延长球磨时间,大部分 SnO_2/Ni 颗粒反而又团聚长大。球磨过程中由于球磨罐和磨球中的 Fe 及 Cr 的少量固溶,初始的 Ni 在一定程度上成为 Ni 基固溶体。

2) SnO_2 与 Ni 的球磨复合形成的 SnO_2/Ni (Ni 基固溶体)复合电极的首次库仑效率相比于球磨前的纳米 SnO_2 电极(56%)有明显提高。但随球磨时间的延长,呈现出先增大再减小的变化。在球磨时间为 10~20 h 时,样品的首次库仑效率得到明显提高,为 76%~78%。 SnO_2 与 Ni 复合后其循环稳定性也得到明显提高,且随球磨时间的延长,其循环稳定性增加。对电极的 CV 曲线及其充放电曲线的分析研究表明, SnO_2/Ni 复合电极首次放电过程生成 Li_2O 的不可逆性比 SnO_2 电极的要弱得多, Ni 有效促进了 Li_2O 的分解,并在随后的循环中以不同于 Li_2O 的 Li-O 化合物的形式实现部分可逆脱嵌锂反应。

REFERENCES

- [1] BEATTIE S D, LARCHER D, MORCRETTE M, SIMON B, TARASCON J M. Si electrodes for Li-ion batteries—A new way to look at an old problem[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(2): A158–A163.
- [2] WANG K, HE X M, WANG L, REN J G, JIANG C Y, WAN C R. Si, Si/Cu core in carbon shell composite as anode material in lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 115–118.
- [3] 巢亚军, 原鲜霞, 马紫峰, 邓晓燕, 于文利. 球磨工艺对炭气凝胶(CA)- SiO_2 复合材料结构和电化学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(5): 917–922.
CHAO Ya-jun, YUAN Xian-xia, MA Zi-feng, DENG Xiao-yan, YU Wen-li. Effects of ball-milling on structure and electrochemical property of CA- SiO_2 composite[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(5): 917–922.
- [4] KANG Y M, KIM K T, KIM J H, KIM H S, LEE P S, LEE J Y, LIU H K, DOU S X. Electrochemical properties of Co_3O_4 , Ni- Co_3O_4 mixture and Ni- Co_3O_4 composite as anode materials for Li ion secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133(2): 252–259.
- [5] NEEDHAM S A, WANG G X, LIU H K. Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159: 254–257.
- [6] XIANG J Y, TU J P, HUANG X H, YANG Y Z. A comparison of anodically grown CuO nanotube film and Cu_2O film as anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12: 941–945.
- [7] 何则强, 孙新阳, 熊利芝, 刘文萍, 陈上, 吴显明, 黄可龙. 均匀沉淀法制备 NiO 超细粉末及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(S1): s301–s305.
HE Ze-qiang, SUN Xin-yang, XIONG Li-zhi, LIU Wen-ping, CHEN Shang, WU Xian-ming, HUANG Ke-long. Preparation and electrochemical properties of superfine NiO powders by homogeneous precipitation method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(S1): s301–s305.
- [8] PARK M S, KANG Y M, KIM J H, WANG G X, DOU S X, LIU H K. Effects of low-temperature carbon encapsulation on the electrochemical performance of SnO_2 nanopowders[J]. *Carbon*, 2008, 46: 35–40.
- [9] HASSOUN J, PANERO S, SIMON P, TABERNA P L, SCROSATI B. High-rate, long-life Ni-Sn nanostructured electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 1632–1635.
- [10] SHIN N R, KANG Y M, SONG M S, KIM D Y, KWON H S. Effects of Cu substrate morphology and phase control on electrochemical performance of Sn-Ni alloys for Li-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186: 201–205.
- [11] 麻明友, 何则强, 熊利芝, 李新海, 肖卓炳, 吴显明, 刘文萍. 均匀沉淀法制备 SnO_2 -石墨复合粉及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(5): 793–798.
MA Ming-you, HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, LI Xin-hai, XIAO Zhuo-bing, WU Xian-ming, LIU Wen-ping. Preparation and electrochemical properties of SnO_2 -graphite composites by homogeneous precipitation technique[J]. *The Chinese Journal of*

- Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 793–798.
- [12] COURTNEY I A, DAHN J R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(6): 2045–2052.
- [13] YUAN L, GUO Z P, KONSTANTINOV K, LIU H K, DOU S X. Nano-structured spherical porous SnO_2 anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159: 345–348.
- [14] WANG Y, LEE J Y. Molten salt synthesis of tin oxide nanorods: Morphological and electrochemical features[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 17832–17837.
- [15] CHEN Y C, CHEN J M, HUANG Y H, LEE Y R, SHIH H C. Size effect of tin oxide nanoparticles on high capacity lithium battery anode materials[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 1313–1318.
- [16] PARK M S, KANG Y M, WANG G X, DOU S X, LIU H K. The effect of morphological modification on the electrochemical properties of SnO_2 nanomaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18: 455–461.
- [17] WEN Z H, WANG Q, ZHANG Q, LI J H. In situ growth of mesoporous SnO_2 on multiwalled carbon nanotubes: A novel composite with porous-tube structure an anode for lithium batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17: 2772–2778.
- [18] YU Y, CHEN C H, SHI Y. A tin-based amorphous oxide composite with a porous, spherical, multideck-cage morphology as a highly reversible anode materials for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2007, 19: 993–997.
- [19] KONISHI T, HAYASHI A, TADANAGA K, MINAMI T, TATSUMISAGO M. Electrochemical performance and structural change during charge-discharge reaction of $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ glassy electrodes in rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 380–385.
- [20] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, DUPONT L, TARASCON J M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000, 407: 496–500.
- [21] XUE M Z, FU Z W. The reinvestigation on electrochemical reaction mechanism of stannic oxide thin film with lithium[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2006, 9(10): A468–A470.

(编辑 龙怀中)