文章编号：1004-0609(2012)09-2614-06

C-$MSnO_3$ (M=Ca, Sr, Ba)纳米复合物的合成及其电化学性能

胡 菁，卢周广，唐有根，黄远提

(中南大学 化学化工学院 有色金属资源化学教育部重点实验室，长沙 410083)

摘 要：用直接沉淀法制备前躯体 $MSn(OH)_6$，把导电炭黑(Super-P)与前躯体一起球磨后煅烧，合成 $MSnO_3$(M=Ca，Sr，Ba)，并系统研究其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。用 SEM 和 XRD 表征产物的形貌和结构，用恒电流充放电和循环伏安测试产物的电化学性能。结果表明：$CaSnO_3$、$SrSnO_3$ 和 $BaSnO_3$ 的首次充电容量分别为 624.9、383.8 和 330.1 mA·h/g；$CaSnO_3$ 经过 20 次循环之后，在 0.1*C*、0.5*C*、1*C* 倍率下的充电容量分别为 510、390 和 258 mA·h/g，而球磨 $CaSnO_3$ 相应地分别为 413、297、183 mA·h/g。这说明加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$ 样品循环稳定性和高倍率性能均得到较大提高。

关键词：锂离子电池；负极；锡酸盐；复合氧化物；纳米材料
中图分类号：TM912.9 **文献标志码**：A

Preparation of C-$MSnO_3$ (M = Ca, Sr, Ba) nanocomposites and its electrochemistry performances

HU Jing, LU Zhou-guang, TANG You-gen, HUANG Yuan-ti

(Key Laboratory of Resource Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The precursors of $MSn(OH)_6$ (M=Ca, Sr, Ba) were prepared by direct precipitation method. After the precursors and Super-P were homogeneously mixed together by ball-milling, they were calcined to prepare the $MSnO_3$ (M = Ca,Sr, Ba) nanocomposites. The electrochemical properties of the products as anode materials for lithium-ion batteries were systematically investigated. SEM and XRD were taken to measure the morphologies and structures of the products. The electrochemical properties of the samples were examined by galvanostatic cycling and cyclic voltammetry. The results show that the first charge capacities of $CaSnO_3$, $SrSnO_3$ and $BaSnO_3$ are 624.9, 383.8 and 330.1 mA·h/g, respectively. Particularly, for the $CaSnO_3$ sample, after 20 cycles, the remaining specific capacities are 510, 390 and 258 mA·h/g at 0.1*C*, 0.5*C* and 1*C*, respectively. As a comparison, for the traditional ball-milling $CaSnO_3$ samples, the remaining specific capacities are only 413, 297, and 183 mA·h/g, respectively. The cycling stability and high rate capability of the $CaSnO_3$ sample are substantially improved after ball-milling with Super-P.
Key words: lithium ion batteries; anode; stannate; composite oxides; nanomaterial

进入 21 世纪之后，人类面临的两大挑战——能源危机和环境问题变得更加严峻，而交通运输作为化石燃料消耗和人为温室气体排放的主要方面，使得发展“绿色交通”变得刻不容缓。零排放、无污染的电动汽车有着广阔的发展前景，而电动车的核心在于作为动力的电池[1−2]。锂离子电池由于具有工作电压高、比容量高、充放电循环性能好、应用温度范围宽、自放电率低、可快速充电、无记忆效应和对环境危害小等其他可充电二次电池无法比拟的优点[3−4]，因此成为动力电源和便携电源的首选。负极材料是电池的重要组成部分，是提高电池性能的关键之一。

目前，广泛应用的商业负极材料为炭材料其理论

基金项目：国家自然科学基金资助项目(21001117)，中南大学仪器共享开放基金资助项目
收稿日期：2011-03-01；**修订日期**：2011-08-31
通信作者：卢周广，副教授，博士；电话：0731-88830886; E-mail: zglu@csu.edu.cn

容量较低(仅为 372 mA·h/g)，且炭电极的工作电位和锂的相近，过充时可能析出锂枝晶，以致造成短路，存在安全隐患；此外，其与有机溶剂相容性差，易发生溶剂共插入现象，从而降低插锂性能[5]。1997 年，日本富士胶片公司首先报道了作为锂离子电池负极材料用的无定型锡基复合氧化物，锡基氧化物具有高比容量(SnO 理论比容量为 875 mA·h/g，SnO_2 的理论比容量为 782 mA·h/g)[6]、价格便宜、合成容易、环境友好等特点，吸引了研究者的广泛关注。虽然作为锂电池负极材料，锡基氧化物工作电压较高($MSnO_3$ 类材料氧化还原电位大约为 0.1~0.6 V)，和常规的正极材料配合，电池能量密度降低，不利于应用。但从另一面来说，正因为其具有比石墨高的工作电压，可以有效避免过充时金属锂析出造成短路的问题。因此，锡基氧化物另一个缺点是充放电过程中体积变化很大，引起活性物质的粉化和团聚，导致循环性能较差，且首次不可逆容量较大[7]。大量研究表明，在氧化锡中复合一些金属或非金属氧化物以及导电碳等可有效缓冲电化学反应过程中因体积膨胀引起的应力，从而降低材料的不可逆容量损失，大大提高材料的循环稳定性[8−9]。HOU 等[10]用固相法合成反尖晶石结构的 Zn_2SnO_4，经过 50 次充放电循环之后，充电比容量保持为 689 mA·h/g。

最近，碱土金属锡酸盐 $MSnO_3$(M=Ca, Ba, Sr)作为一种新型锂离子电池负极材料吸引了研究者的广泛关注[9, 11−14]，但对于 $MSnO_3$(M=Ca, Ba, Sr)作为锂离子电池负极材料的系统研究还未见文献报道。本文作者用沉淀−球磨−热解法合成 $MSnO_3$(M=Ca, Sr, Ba)纳米复合氧化物，并系统研究其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

1　实验

1) 称取 0.01 mol Na_2SnO_3(AP，天津)、0.011 mol MCl_2(AP，天津)和 0.1g PVP(AP，天津)，分别溶于 10 mL 去离子水中；搅拌溶解之后，在磁力搅拌条件下把 MCl_2 溶液缓慢滴加到 Na_2SnO_3 溶液中；滴加完之后，把 PVP 溶液加入混合溶液中，磁力搅拌 20 min，超声波震荡 5 min；然后减压抽滤，用去离子水多次洗涤，于 70~90 ℃干燥 6~10 h，得到前躯体 $MSn(OH)_6$。

2) 由于导电炭黑(Super-P)在乙醇中分散性较好，而 $MSnO_3$ 在水中分散性较好，因此，取乙醇和水作为混合溶剂更利于球磨过程中两种物质均匀混合。量取 15 mL 去离子水，再加入 15 mL 乙醇作为溶剂，称取产物质量换算为 $MSnO_3$ 质量的 2/7 的 Super-P，和产物一起放入球磨罐中，搅拌均匀，球磨 10 h；球磨后产物于 70 ℃干燥 10 h，干燥后于 600 ℃氩气氛中煅烧 3 h，得到黑色粉末状产物 C-$MSnO_3$。

3) 量取 15 mL 去离子水，再加入 15 mL 乙醇作为溶剂，直接加入 $CaSn(OH)_6$ 后球磨 10 h，球磨产物于 70 ℃干燥 10 h，然后于 600 ℃氩气氛中煅烧 3 h，得到白色粉末状产物 $CaSnO_3$。

样品的物相采用日本 JEOL 公司的 X 射线衍射仪(D/ruax2550PC, JEOL, Japan；Cu K_α，λ=1.540 56 Å)分析，样品的表面形貌用日本电子的扫描电子显微镜(JSM−6360LV)进行表征。

按 $MSnO_3$-C 和粘结剂 PVDF 质量比为 9:1 称取试剂量于玛瑙研钵中，研磨混合均匀后加入适量的 NMP，研磨均匀后，把膏体均匀涂于铜箔上制成研究电极；按 $CaSnO_3$、Super-P 和 PVDF 质量比为 7:2:1 称取试剂量于玛瑙研钵中，研磨混合均匀后加入适量的 NMP，研磨均匀后，把膏体均匀涂于铜箔上制成研究电极。采用金属锂片做对电极，聚丙烯多孔膜做隔膜，1.0 mol/L $LiPF_6$ 和 EC+DMC (V(EC):V(DMC)=1:1)的混合溶液做电解液，在无水无氧操作箱(德国，MB-BL−1)中组装成 2016 型扣式电池。采用充放电测试仪(中国武汉，Land-CT 2001A)进行电池充放电测试，电压范围为 1.5~0 V(vs Li^+/Li)；采用电化学工作站(中国上海，CHI660D)进行循环伏安测试，扫描速度为 58 μV/s，电压范围为 1.5~0V (vs Li^+/Li)。

2　结果与讨论

2.1　样品的结构和形貌

图 1 所示为用沉淀−球磨−热解法合成的 $MSnO_3$ (M=Ca, Sr, Ba)的 XRD 谱。由图 1 可以看出，所制备样品的主要衍射峰分别符合钙钛矿结构的 $CaSnO_3$ (PDF: 31—0312)、$SrSnO_3$ (PDF: 22—1142)和 $BaSnO_3$ (PDF: 15—0780)，没有发现其它杂相峰，说明所合成的 $MSnO_3$ 均为纯相，且所添加的 Super-P 没有影响 $MSnO_3$(M=Ca, Sr, Ba)的晶相。$BaSnO_3$ 是相对理想的钙钛矿结构，属立方晶系，$CaSnO_3$ 与 $SrSnO_3$ 则由于八面体的倾斜而扭曲为正交晶系；$BaSnO_3$ 的结构最稳定，因此要容易形成些。

图 2 所示为所制备样品的 SEM 像。$CaSnO_3$ 样品为类球形的纳米颗粒，平均粒度大约为 100 nm，但也有一些粒度约为 1 μm 的团聚体(见图 2(a))。$SrSnO_3$ 为纳米棒状颗粒，直径为 30~50 nm，长度为 2~5 μm(见

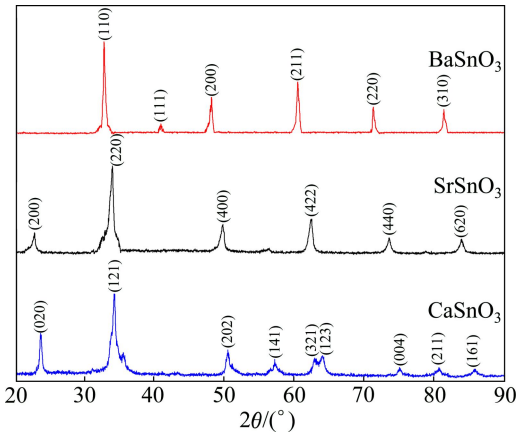

图 1 $MSnO_3$(M=Ca, Sr, Ba)样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $MSnO_3$(M=Ca, Sr, Ba) samples

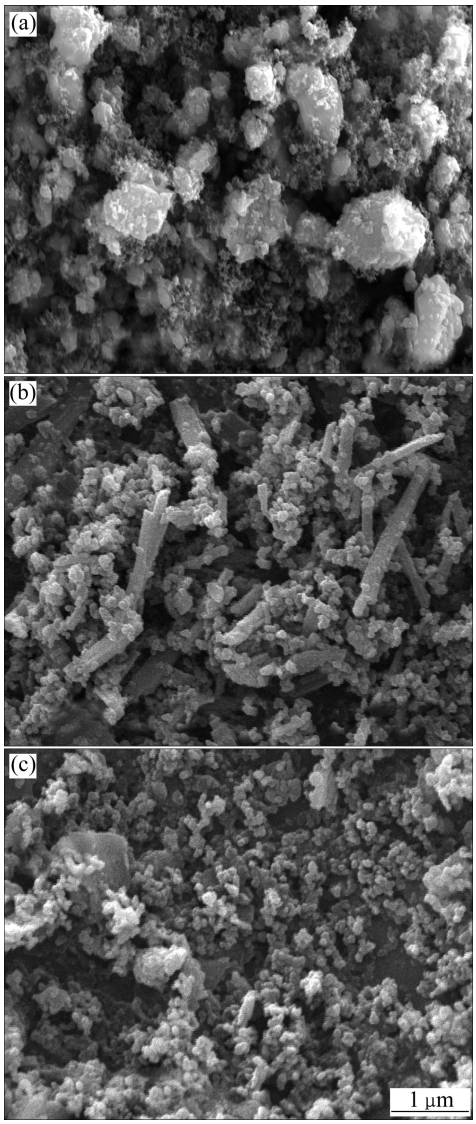

图 2 样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples: (a) $CaSnO_3$; (b) $SrSnO_3$; (c) $BaSnO_3$

图 2(b))。对于 $BaSnO_3$ 样品，除了少部分为微米级片状晶体，大部分为粒度约为 50 nm 的均匀纳米颗粒，其中粒度很小(＜20 nm)的颗粒为加入的导电炭黑(见图 2(c))。由此可知，球磨使得导电炭黑非常均匀地分布于 $MSnO_3$ 中，由于 Super-P 可以有效抑制颗粒在煅烧过程中长大，且由于 Super-P 颗粒均匀地分布在 $MSnO_3$ 周围还可以提高产品的导电率，从而有利于提高产品的电化学性能。

2.2 材料的电化学性能

图 3 所示为 $MSnO_3$ 电极的首次充放电曲线图，放电电流密度为 50 mA/g，电压范围为 1.5~0.01 V。由图 3 可知，$CaSnO_3$ 的初始放电容量为 1 373.3 mA·h/g，初始充电容量为 624.9 mA·h/g，不可逆容量损失(ICL)为 54.5%；$SrSnO_3$ 的初始放电容量为 870.7 mA·h/g，初始充电容量为 383.8 mA·h/g，ICL 为 42.4%；$BaSnO_3$ 的初始放电容量为 665.9 mA·h/g，初始充电容量为 330.1 mA·h/g，ICL 为 62.1%。$CaSnO_3$ 的初始放电容量高于理论值(1 089 mA·h/g)，这主要内归因于 Li 与电解液反应形成固态电解质膜(SEI)；$SrSnO_3$ 和 $BaSnO_3$ 的初始放电容量略低于理论值，可能是由于活性物质未完全利用。$MSnO_3$ 放电曲线主要有两个平台，第一个平台在 0.7 V 左右，$CaSnO_3$ 的第二个平台开始于 0.4 V 左右，而 $BaSnO_3$ 与 $SrSnO_3$ 的第二个平台则开始于 0.3 V 左右。

$$MSnO_3+4Li^++4e\longrightarrow MO+2LiO+Sn \quad (1)$$

$$xLi^++Sn+xe\longrightarrow Li_xSn \quad (x\leqslant 4.4) \quad (2)$$

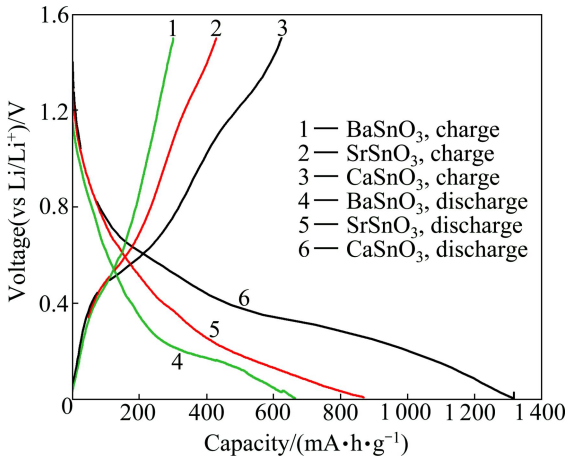

图 3 $MSnO_3$ 电极首次充放电曲线图.

Fig. 3 Initial charge and discharge curves of $MSnO_3$ anode

图 4 所示为 $MSnO_3$ 的首次循环伏安图，扫描速度为 58 μV/s，电压范围为 1.5~0 V (vs Li^+/Li)。$CaSnO_3$ 的阴极扫描曲线显示在 0.8-0.6V 的有一个非常小的还

原峰，然后在 0.2V 开始电流激增，出现一个还原尖峰，阳极扫描曲线在约 0.7 V 处有一个氧化宽峰，结合首次充放曲线(见图 3)，0.8~0.6 V 处的小峰归因于 $CaSnO_3$ 形成金属 Sn 的反应，见方程(1)。0.2 V 附近的还原尖峰对应合金 $Li_{4.4}Sn$ 的形成。氧化还原电对大约位于 0.2 V/0.7 V，归因于可逆反应，见方程(2)。$SrSnO_3$ 的循环伏安图与 $CaSnO_3$ 的曲线十分相似，表明两者具有相似的储锂机理。$BaSnO_3$ 除了具有和 $CaSnO_3$、$SrSnO_3$ 相似的氧化还原峰之外，还在约 0.3 V 出现了一个弱还原峰，而在约 0.7 V 的氧化宽峰则由 3 个弱峰组成。因此，$BaSnO_3$ 还可能存在以下储锂机理，如方程(3)和(4)所示。这有可能是由于从 Ca、Sr 到 Ba，电负性逐渐减小，因此 Ba—O 键较弱，容易断裂形成金属钡。

$$BaSnO_3+6Li^++6e\longrightarrow Ba+3LiO+Sn \quad (3)$$

$$xLi^++Ba+xe\longrightarrow Li_xBa \ (x\leqslant 1) \quad (4)$$

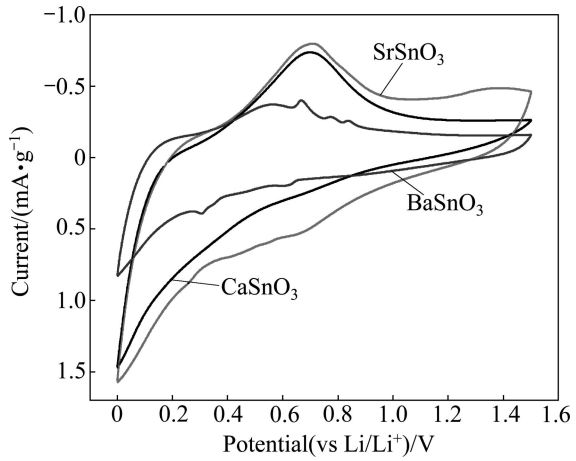

图 4　$MSnO_3$(M=Ca, Sr, Ba)电极的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammogram curves of as-prepared $MSnO_3$ (M=Ca, Sr, Ba) anodes

图 5 所示为 $MSnO_3$ 前 10 次循环的比容量，除第一次充放电不可逆容量损失较大外，从第二个循环开始，库伦效率立刻提高到 90%以上。首次充放电不可逆容量损失较大主要是由于反应(1)是不可逆的，SEI 膜的形成也是不可逆容量损失的部分原因[15−17]。$CaSnO_3$、$SrSnO_3$ 和 $BaSnO_3$ 第 10 次循环的可逆容量分别为 542.8、282.6 和 217.3 mA·h/g，分别约为其首次可逆容量的 87%、74%和 66%。可见，$CaSnO_3$、$SrSnO_3$ 和 $BaSnO_3$ 相比较，$CaSnO_3$ 的可逆比容量最高，同时循环稳定性也最好。$CaSnO_3$ 较于 $SrSnO_3$ 和 $BaSnO_3$ 更为廉价、环保，因此更具研究价值。

图 6 所示为加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$ 样品(图中显示为 $CaSnO_3$/C)和普通球磨 $CaSnO_3$ 样品在 250 mA·h/g 下放电前 50 次循环的充放电比容量和库伦效率。从图 6 可以看出，加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$ 放电时性能更为稳定，容量衰减较慢，50 次循环后，充电容量为 344.5 mA·h/g，保有率为 79%，而普通球磨 $CaSnO_3$ 的容量为 206 mA·h/g，保持率只有 66%；加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$ 库伦效率较高，稳定在 98%左右，而普通球磨的 $CaSnO_3$ 库伦效率则为 94%左右；SHARMA 等[15]用溶胶−凝胶法制备的 $CaSnO_3$ 在 60 mA·h/g(0.12*C*)下充放 45 次后可逆容量稳定在 350 mA·h/g。由此可见，添加 Super-P 球磨后，$CaSnO_3$ 活性电极材料的稳定性得到明显提高。这归因于球磨过

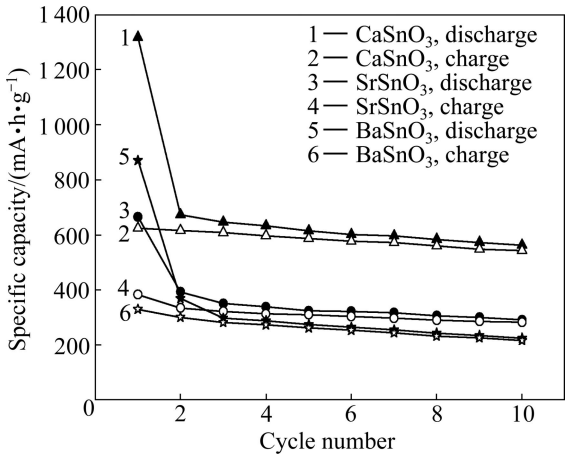

图 5　$MSnO_3$(M=Ca, Sr 和 Ba)在 50 mA·h/g 电流密度下前 10 次循环比容量和循环次数图

Fig. 5　Specific capacity of $MSnO_3$ (M=Ca, Sr, and Ba) samples as function of cycle number during first ten cycles at current density of 50 mA·h/g

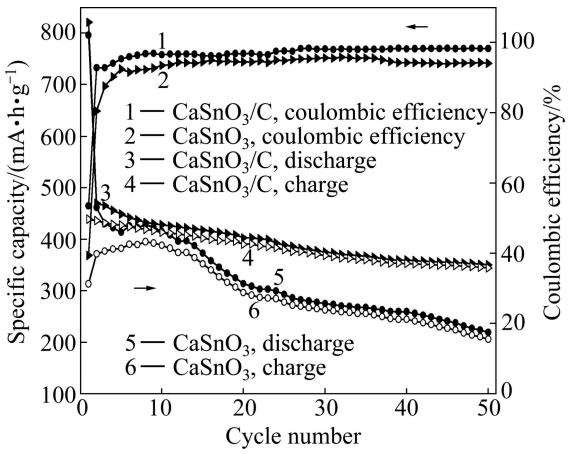

图 6　加 Super-P 球磨 $CaSnO_3$/C 样品和普通球磨 $CaSnO_3$ 样品在 0.5*C* 下的充放电循环性能

Fig. 6　Charge and discharge cycling stability of $CaSnO_3$/C sample ball milled with Super-P and traditional milled $CaSnO_3$ sample at 0.5*C*

程有利于 Super-P 均匀分布于 $CaSnO_3$ 中，使得 Super-P 和活性材料充分接触，在大电流放电时可以起到缓解膨胀和抑制团聚的作用。

高倍率充放电是衡量电极性能的重要指标。图 7 所示为添加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$ 样品和普通球磨 $CaSnO_3$ 样品在不同倍率下(0.1*C*、0.5*C*、1*C*)放电第 20 次循环的充放电曲线，从图 7 可以看出，加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$ 经过 20 次循环之后，0.1*C*、0.5*C*、1*C* 的充电容量分别为 510、390 和 258 mA·h/g，0.5*C* 下的容量保有率为 77%，1*C* 下的容量保有率为 51%；而普通球磨 $CaSnO_3$ 经过 20 次循环之后，0.1*C*、0.5*C* 和 1*C* 下的充电容量分别为 413、297 和 183 mA·h/g，0.5*C* 的容量保有率为 72%，而 1*C* 下的容量保有率为 44%。可见添加 Super-P 球磨后，样品的倍率性能得到有效提高，这是因为球磨过程中加入的 Super-P 在活性物质中均匀分布，起到了骨架支撑和提供电子通道的双重作用，有效解决了电极粉化和导电不良的问题，使得材料的电导率增加，使充放电过程中材料的极化变小，更有利于锂离子的传输。

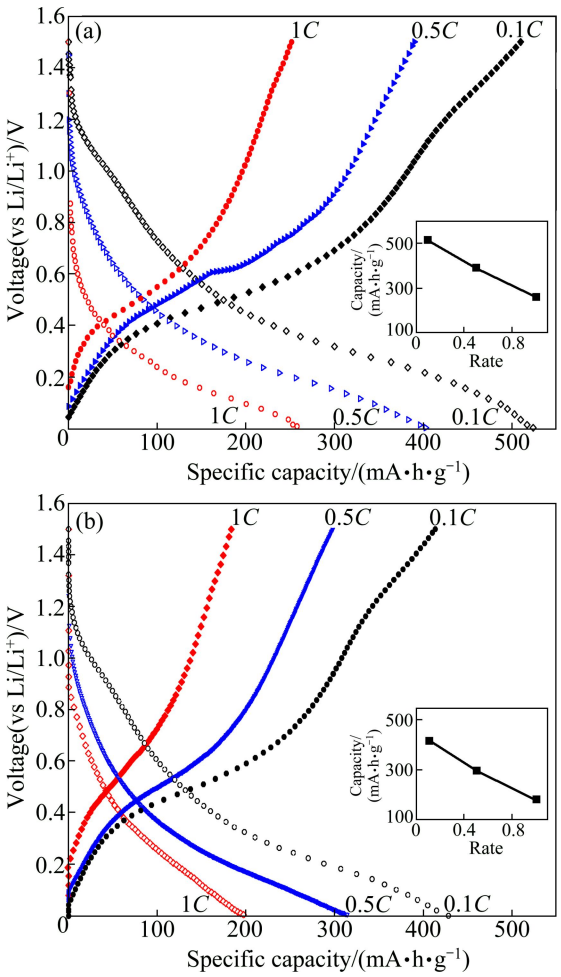

图 7 加 Super-P 球磨和普通球磨制备的 $CaSnO_3$ 样品在不同电流倍率下第 20 次充放电循环曲线

Fig. 7 20th charge and discharge cycling curves of $CaSnO_3$ samples prepared by ball-milled with Super-P (a) and traditional ball-milled method (b) at different current rates

3 结论

1) 采用直接沉淀法制备前躯体 $MSn(OH)_6$，并把通常作为导电剂的 Super-P 与前躯体一起球磨后煅烧，合成 $MSnO_3$(M=Ca，Sr，Ba)，用作锂离子电池负极材料。

2) 通过 SEM、XRD 测试对合成的 $MSnO_3$(M=Ca，Sr，Ba)进行表征，发现该材料是钙钛矿型纳米材料。

3) 循环伏安测试和充放电性能测试表明 $CaSnO_3$、$SrSnO_3$、$BaSnO_3$ 具有相似而非完全一致的储锂机理。$CaSnO_3$、$SrSnO_3$、$BaSnO_3$ 的充电容量分别达到 624.9、383.8 和 330.1 mA·h/g。从性能、价格、环保等方面综合考虑，$CaSnO_3$ 更具研究价值。

4) 与普通球磨的 $CaSnO_3$ 相经，加 Super-P 球磨的 $CaSnO_3$/C 的循环稳定性得到明显提高，而且具有更加优异的高倍率性能。

REFERENCES

[1] LAM L T, LOUEY R. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 1140−1148.

[2] 戴德彬, 李中奇, 王彩霞. 电动车用超级蓄电池的研究[J]. 蓄电池, 2009, 46(2): 58−72.
DAI De-bin, LI Zhong-qi, WANG Cai-xia. The research of super storage battery used in electric car [J]. Chinese Labat Man, 2009, 46(2): 58−72.

[3] 郭炳煜, 徐 徽, 王先友, 肖立新. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 2.
GUO Bing-yu, XU Wei, WANG Xian-you, XIAO Li-xin. Lithium ion battery [M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 2.

[4] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 5.
HUANG Ke-long, WANG Zhao-xiang, LIU Su-qin. The principle and key technology of lithium ion battery [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 5.

[5] COURTNEY I A D, AHN J R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composite [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(6): 2045−2052.

[6] IDOTA Y, KUBOT A, MATSUFUJI Y, MAEKAWA T. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material [J]. Science, 1997, 276: 1395−1399.

[7] COURTNEY I A, MCKINNON W R, DAHN J R. On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium [J]. Journal of The Electrochemical, 1999, 146(1): 59−68.

[8] CONNER P A, IRVINE J T S. Novel tin oxide spinel-based anodes for Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97(8): 223−225.

[9] BELLIARD F, CONNOR P A, IRVINE J T S. Novel tin oxide-based anodes for Li-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 163−167.

[10] HOU X H, CHENG Q, BAI Y, ZHANG W F. Preparation and electro-chemical characterization of Zn_2SnO_4 as anode materials for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2010, 181: 631−634.

[11] 雷钢铁, 高德淑, 李朝晖, 苏光耀. 锂离子电池锡基负极材料研究进展[J]. 材料导报, 2001, 15(7): 36−39.
LEI Gang-tie, GAO De-shu, LI Chao-hui, SU Guang-yao. Progress in studies of Tin-based anode materials for lithium ion battery [J]. Materials Review, 2001, 15(7): 36−39.

[12] YUAN W S, TIAN Y W, LIU G Q. Synthesis and electrochemical properties of pure phase Zn_2SnO_4 and composite Zn_2SnO_4/C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506(2): 683−687.

[13] MOHAMEDI M, LEE S J, TAKAHASHI D, NISHIZAWA M, ITOH T, UCHIDA I. Amorphous tin oxide films: Preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(8): 1161−1168.

[14] HU X Y, TANG Y W, XIAO T, JIAN J, JIA Z Y, LI D W, LI B H, LUO L J. Rapid synthesis of single-crystalline $SrSn(OH)_6$ nanowires and the performance of $SrSnO_3$ nanorods used as anode materials for Li-ion battery[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(2): 947−952.

[15] SHARMA N, SHAJU K M, SUBBA R, CHOWDARI B V R. Sol-gel derived nano-crystalline $CaSnO_3$ as high capacity anode material for Li-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(12): 947−952.

[16] SHARMA Y, SHARMA N, SUBBA R, CHOWDARI B V R. Studies on Nano-CaO·SnO_2 and Nano-$CaSnO_3$ as anodes for Li-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(21): 6829−6839.

[17] 何则强, 熊利芝, 麻明友, 肖卓炳, 吴明显, 黄可龙. 新型锂离子电池 $CaSnO_3$ 负极材料的湿化学制备与电化学性能[J]. 无机化学学报, 2005, 21(9): 1311−1315.
HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, MA Ming-you, XIAO Zhuo-bing, WU Ming-xian, HUANG Ke-long. Electrocchemical characterization of novel $CaSnO_3$ anode material for lithium ion batteries prepared by wet chemical route [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(9): 1311−1315.

(编辑　何学锋)