

用于锂离子电池负极 SnO_2 -MCMB 复合材料的研究

齐 智 吴 锋

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:以中间相碳微球(MCMB)为核心,用直接沉淀法制备了一种氧化锡颗粒修饰的新型复合碳材料。用 X 射线衍射和扫描电镜对材料的结构及形貌进行了表征。通过恒流充放电、交流阻抗、循环伏安等测试手段对该材料的嵌脱锂特性进行了研究,循环 20 周后其比容量仍然保持在 360 mAh/g 以上。此种复合物可以作为一种锂离子电池新型负极材料。

关键词:中间相碳微球(MCMB);氧化锡;锂离子电池;复合负极材料

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)11-0040-03

Study on SnO_2 -MCMB composite as cathode material in Li-ion battery

QI Zhi, WU Feng

(School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A tin oxide-MCMB composite was prepared by depositing SnO_2 on the surface of MCMB. The composite samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Its lithium storage characteristics of charge-discharge, impedance spectra and cyclic voltammetry were tested. The composite exhibits a reversible lithium storage capacity of 360 mAh/g after 20 cycles. The tin oxide-MCMB composite can be used as a new material for cathode of Li-ion battery.

Key words: MCMB; tin oxide; Li-ion battery; composite cathode material

在对锂离子电池负极的研究中,锡基氧化物(SnO 、 SnO_2 、 SnSiO_3 等)因具有较高的嵌锂容量引起广泛关注,其理论比容量以 SnO 为例可以达到 876 mAh/g,远高于碳材料的理论值(372 mAh/g),有可能成为可用的负极材料。锡基氧化物的嵌锂机理首先是锂与氧化物反应生成纳米尺寸金属锡粒子和 Li_2O ,然后 Sn 与锂进行合金化反应^[1]。然而在进行锂合金化的过程中合金会发生较大的体积变化。随着循环次数的增加,合金聚集越来越严重, Li_2O 作为介质可以减缓其速度却不能从根本上解决这一问题,当颗粒增大到一定程度承受不了体积变化时就会引起合金粉化,造成容量的衰减。

研究表明,如果 Sn 颗粒足够小并且防止其团聚,则容量衰减可以得到控制。将不能嵌脱锂的物质如 B_2O_3 、 P_2O_5 等添加到负极材料中,可以起到缓冲的作用,防止锡颗粒的团聚^[2];也可将 Sn 或者锡的氧化物与碳材料复合,在提高可逆比容量的同时,依靠石墨等碳材料的规则结构防止合金的粉化,改

善循环性能^[3]。中间相碳微球(MCMB)为高度有序的层面堆积结构,是目前长寿命小型锂离子电池及动力电池使用的主要负极材料之一。考虑到较小尺寸的氧化锡颗粒具有较大的比表面积和较多的活性位置,可以提供更多的锂离子快速扩散通道,笔者尝试将氧化锡与 MCMB 制备成复合材料,研究其电化学性质,以期寻找高比容量、循环性好、大电流性能优良的锂离子电池复合负极材料。

1 实验部分

采用直接沉淀法制备复合材料,具体的操作过程:将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (化学纯)与 MCMB 粉末按质量比 1:1 加入到反应器中,磁力搅拌下缓慢滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (化学纯)至溶液 pH 值为 5.0,继续搅拌 5 h 以上,静置后离心分离出沉淀物,80℃烘箱烘干后于 360℃马弗炉中焙烧 1 h 得到 SnO_2 -MCMB 复合物,其中 SnO_2 与 MCMB 的质量比为 0.43。

以理学 D/Max-III A 型 X 射线衍射(XRD)仪检

收稿日期:2004-07-21

基金项目:“973”计划(2002CB211800)和国家自然科学基金(90206043)资助

作者简介:齐智(1978-),女,博士生;吴锋(1951-),男,硕士,教授,博士生导师,主要从事动力电池及绿色能原材料的研究和开发,通讯联系人,010-68912508, wufeng863@vip.sina.com。

测所制备复合物的物相组成(Cu 靶, $K_\alpha\lambda = 0.15406$ nm)。用 JSM-35C 扫描电镜对复合材料及电极表面进行形貌分析。

将所制备的复合材料与聚偏氟乙烯(PVDF)的 N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下按一定比例混合形成浆料,均匀涂敷于集流体铜箔衬底上,烘干后在 10 MPa 下将极片压实,然后在 60°C 真空烘箱内加热 12 h 以上,剪成 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的薄片制成工作电极。

模拟电池为典型的两电极电池 Li/SnO_2 -MCMB 复合物,隔膜为美国 Celgard2300,以 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}$ (碳酸乙烯酯)溶液与 DEC(碳酸二乙酯)的混合液(二者体积比 1:1)为电解液,在水和氧气质量分数均小于 1×10^{-5} 的充氩手套箱内装配成原理电池。

在 PCBT-138-8D-A 电池测试系统上进行充放电实验,放电终止电压为 0.005 V ,充电终止电压为 2.000 V 。

用上述测试系统将电池分别放电至 1.2 、 0.8 、 0.6 、 0.4 、 0.2 、 0.1 V ,用恒电位仪使电压恒定直至电流小于 $4\mu\text{A}$,静置 8 h 后开始阻抗谱的测定。阻抗谱测量在 Zahner IM6e 上进行,频率范围在 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$,交流信号幅度为 5 mV 。

循环伏安测试使用 CHI660A 电化学工作站。电位扫描范围为 $0 \sim 1.0\text{ V}$,扫描速率为 0.1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1 为 MCMB 样品的扫描电镜照片,可清晰地看出 MCMB 由颗粒大小较为均匀的微球组成,其平均粒径为 $15\ \mu\text{m}$ 左右,BET 法测得比表面积为 $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过 XRD 分析可以得出 MCMB 的 $d_{002} = 0.337\text{ nm}$, L_c 及 L_a 分别为 32.0 nm 和 32.8 nm ,可计算出该样品的石墨化程度为 0.7558 。这些参数表明该 MCMB 与人造石墨的结构相近。

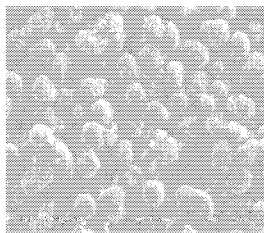


图 1 MCMB 的扫描电镜照片

图 2 是所制备的复合物的 X 射线衍射图,标有晶面指数的峰为 SnO_2 的衍射,其他峰属于 MCMB,由此可知所制备材料的主要物相为 SnO_2 -MCMB 复合物。

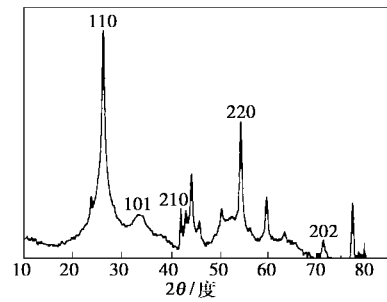
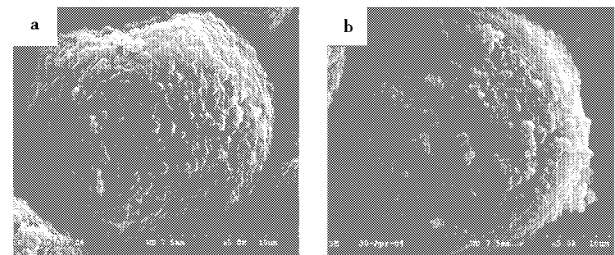


图 2 SnO_2 -MCMB 复合材料的 X 射线衍射图

由 MCMB 与 SnO_2 -MCMB 颗粒表面形态的对照图可以看出复合物中在 MCMB 表面沉积了较多 $100 \sim 500\text{ nm}$ 的球型颗粒(见图 3)。



(a) MCMB

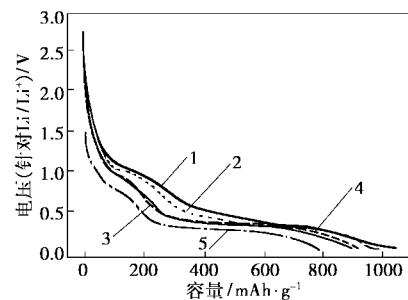
(b) SnO_2 -MCMB 复合物

图 3 颗粒表面形态对照图

2.2 电化学性能

2.2.1 放电曲线

通过不同放电电流下的电化学行为(见图 4),观察到锂嵌入的分阶现象。 $1.2 \sim 1.4\text{ V}$ 间的平台在以后几周中不再出现,说明其对应的是 Li_2O 和金属 Sn 的生成,这一反应是不可逆的; $0.5 \sim 1.1\text{ V}$ 之间出现的几个嵌锂平台则是 Sn 与 Li 发生合金化反应,这之中包含 Li_2Sn_5 、 LiSn 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 等合金的生成,该种现象亦有文献提及^[4]; 0.2 V 左右的平台属于锂向 MCMB 的镶嵌过程。



1— $0.15\text{ mA}/\text{cm}^2$; 2— $0.25\text{ mA}/\text{cm}^2$; 3— $0.45\text{ mA}/\text{cm}^2$;
4— $0.60\text{ mA}/\text{cm}^2$; 5— $1.50\text{ mA}/\text{cm}^2$

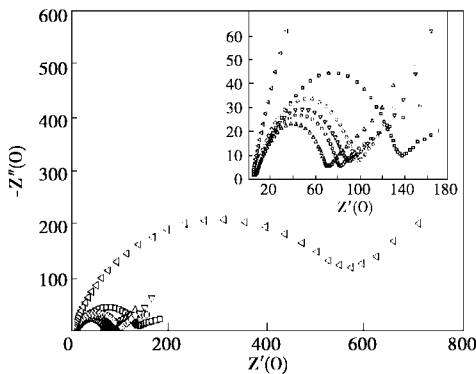
图 4 不同电流下的放电曲线

可以看出随着放电电流的增加,放电曲线形状并未改变,然而材料的嵌锂电位随之降低,电压平台

也有变短的趋势。这说明充放电电流密度对活性物质的比容量有明显的影响。文献报道,当电流密度由 0.25 mA/cm² 提高到 1.5 mA/cm² 时,MCMB 的比容量将下降 55%^[5]。而本实验中所制备的材料从 988 mAh/g 下降到 800 mAh/g,仅下降了不到 20%,说明该材料具有较高的锂离子扩散系数,更加适合大电流放电。

2.2.2 交流阻抗谱图

图 5 是复合电极材料在不同放电状态下的交流阻抗谱图,内嵌图是高频下的放大曲线。从交流阻抗图谱中可以看出实验体系的电荷传递电阻在电压高于 0.6 V 时随着放电深度的加剧而减小。这是因为 1.2~0.8 V 是钝化膜的主要形成电位区域,通常钝化膜的厚度会因为电极和电解液材料的不同在 2 nm 至十几纳米之间变化^[6-8]。钝化膜是由多层的镶嵌结构组成的^[9-10],它形成过程中大量晶界的生成可能会降低膜的传输阻力,电荷转移电阻的降低可能与膜层离子电导率的增加有关系。在小于 0.6 V 时电荷转移电阻又随着电压的下降而增大,因为这时的电荷转移电阻与锂离子的反应量成正比,随着更多的锂离子参与反应,电荷转移电阻也随之增加。

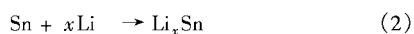
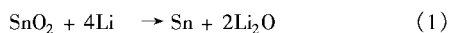


□放电至 0.1 V;○放电至 0.2 V;△放电至 0.4 V;
▽放电至 0.6 V;◇放电至 0.8 V;◁放电至 1.2 V

图 5 不同放电状态下的交流阻抗谱图

2.2.3 充放电效率

在首次循环中,电池嵌锂容量为 1 200 mAh/g,脱锂容量为 576 mAh/g,首次充放电效率为 48%,可以推测所制备的复合材料的嵌锂机理如下:

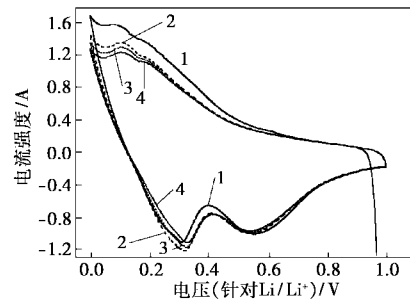


正如上述反应所示,容量损失主要是由两方面造成的。一方面,嵌入的锂首先与 MCMB 表面上沉

积的 SnO₂ 发生反应生成 Li₂O 和金属 Sn,该反应是不可逆的,消耗的锂不能脱出;另外,表面钝化膜的生成也造成了一定的容量损失。在其后的循环中主要进行的是可逆反应(2)、(3),因此充放电效率较为稳定,保持在 95%左右。充放电循环显示,20 周后复合材料的比容量仍保持在 360 mAh/g 以上,而用 MCMB 做的空白实验指出其可逆比容量为 315 mAh/g,这说明将适量的氧化锡沉积在 MCMB 上可以使材料的嵌脱锂容量提高 14% 以上。

2.2.4 循环伏安曲线

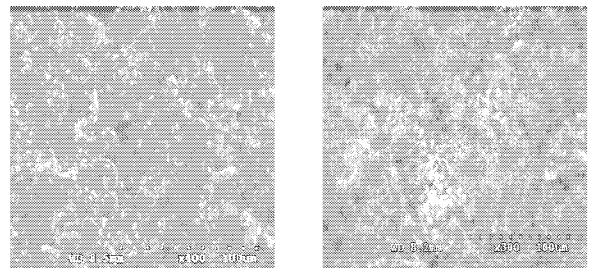
慢扫描速度循环伏安测定(见图 6,扫描速度 0.1 mV/s)指出,第 2 周到第 3 周嵌脱锂容量仍有明显的损失,第 3 周以后图形的重现性很好,电极电化学反应趋于稳定。第 2 周的容量衰减可能是因为锡层在充放电过程中发生膨胀破裂后产生裂纹,第 2 次充电时在新露出的表面又形成固体电解质界面(SEI)膜,SEI 膜不是电子导体只允许锂离子穿过,使得充电时相当部分的电量消耗在 SEI 膜的形成上,而 SEI 膜形成后使得部分活性物质与基体缺少了电子通路,不能再参与充放电^[11]。上述过程在前 2 周即进行完全,因此从第 3 周开始容量衰减明显减少。



1—第 2 周;2—第 3 周;3—第 4 周;4—第 5 周

图 6 复合材料的循环伏安图

2.2.5 复合电极材料在充放电过程中的形貌变化



(a)原始状态 (b)循环 20 周后

图 7 复合电极材料充放电前后的形貌

由电极形貌(图 7)可以看到,充放电前 SnO₂ 颗粒较为均匀地沉积在球形的 MCMB 表面,经过 20 周

(下转第 46 页)

的甲硅烷基氧与玻璃纤维表面化学键接的氨基硅烷偶联剂仅仅发生了物理结合(氢键)。

为了进一步验证,将残留的玻璃纤维进行了扫描电子显微镜观察,测试结果见图 6。可以看出原始玻璃纤维表面较光滑,上面明显吸附有硅烷偶联剂,直径大约为 $17.05 \mu\text{m}$ 。马来酸酐接枝聚丙烯与硅烷偶联剂发生了化学反应生成了致密层,使用四

氢化萘无法萃取,玻璃纤维明显变粗,直径增加到 $22.02 \mu\text{m}$ 。硅烷接枝聚丙烯与硅烷偶联剂仅仅是发生了物理吸附形成了氢键,这种物理吸附层可以使用四氢化萘萃取,因此玻璃纤维直径不仅没有变粗,甚至比原始玻璃纤维还要细,测量直径为 $14.58 \mu\text{m}$,原因是四氢化萘溶解掉了部分物理吸附的硅烷偶联剂层。

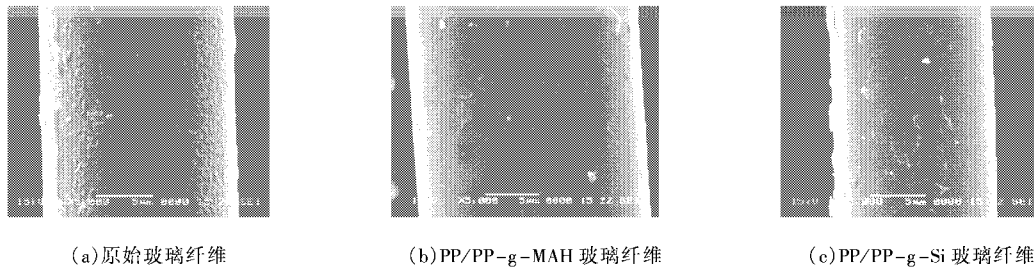


图 6 四氢萘萃取 72 h 后残存玻璃纤维 SEM

3 结论

硅烷偶联剂 KH-570 在过氧化二异丙苯引发下与 PP 发生了接枝反应。PP-g-Si 在质量分数低于 20% 时可以提高 GMT-PP 复合材料的拉伸和弯曲性能,而几乎不降低冲击性能。PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容机理为 PP-g-Si 的甲硅烷基氧与氨基硅烷的氨基相互吸附生成了氢键。GMT-PP 的拉伸和冲击断面以及 SEM 测试结果表明,在基体中添加 PP-g-Si 后的断裂仍为韧性断裂。

参考文献

[1] van den Oever M, Peijs T. [J]. *Composites*, 1998, 29: 227 - 239.

(上接第 42 页)

的充放电循环后,极片表面出现具有蜂窝型孔的网状结构,可以认为这是覆盖在活性物质表面的一层柔性的钝化膜。透过钝化膜可以看到球形的 MCMB 颗粒并未发生明显的变化,而沉积在其上的氧化物颗粒的平均粒径有减小的趋势,这可能是因为在多次的充放电过程中合金粒子发生粉化所致。但是相对于氧化物或合金类负极材料,该种 SnO_2 -MCMB 复合材料的粉化已经得到相当程度的改善,说明 MCMB 的规则结构确实对防止合金 Li_xSn 的粉化起到很大作用,提高了材料的循环性能。

参考文献

[1] Courtney Ian A, Dahn J R. [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(6): 2045 - 2052.

- [2] Rijdsdijk H A, Contant M, Peijs A A J M. [J]. *Composites Science and Technology*, 1993, 48: 161 - 172.
- [3] Davies P, Echalié B. [J]. *J Mater Sci Lett*, 1989, 8: 1241 - 1243.
- [4] 余剑英. 连续玻璃纤维增强聚丙烯的熔体挤压浸渍技术及界面与性能的研究[D]. 武汉: 武汉工业大学, 1999.
- [5] 普鲁特曼 E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987. 50 - 51.
- [6] Feller J F, Grohens Y. [J]. *Composites Part A*, 2004, 35: 1 - 10.
- [7] Qiu W L, Mai K C, Zeng H M. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71: 1537 - 1542.
- [8] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*[M]. 2nd edition. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1948. 69.
- [9] 章晓斌. [J]. *浙江化工*, 1991, 22(4): 36 - 38. ■

- [2] Courtney I, Mckinnon W R, Dahn J R. [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(1): 59 - 68.
- [3] Lee J Y, Zhang R, Liu Z. [J]. *Electrochem and Solid-state Lett*, 2000, 3(4): 167 - 170.
- [4] Wang Chunsheng, Appleby A J, Little F. [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(1): 174 - 185.
- [5] 曹高萍. 锂离子电池碳负极材料及其改性研究[D]. 天津: 天津大学, 1998.
- [6] Li H, Huang X J, Chen L Q. [J]. *Electrochem and Solid-state Lett*, 1998, 1(6): 241 - 243.
- [7] Peled E. [J]. *J Electrochem Soc*, 1979, 126: 2047.
- [8] Fong R, Sacken U V, Dahn J R. [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(7): 2009 - 2013.
- [9] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(8): 1208 - 1209.
- [10] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al. [J]. *J Power Sources*, 1999, 81 - 82: 95 - 111.
- [11] 朱承飞, 程新群, 史鹏飞. [J]. *电池*, 2002, 32(1): 10 - 12. ■