

纳米锡锌复合氧化物贮锂材料的合成和性质

袁正勇^{1,2,3}, 袁良杰¹, 孙聚堂¹

(1. 武汉大学化学和分子科学学院, 武汉 430072; 2. 宁波保税区博士后科研工作站, 宁波 315800;
3. 宁波佳兴科技有限公司, 宁波 315800)

摘要 用液相沉淀-热解法合成了一系列结构和组成不同的锂离子电池纳米锡锌复合氧化物贮锂材料, 通过 XRD、TEM 和电化学测试对材料进行了表征. 测试结果表明, 非晶态 ZnSnO_3 负极材料的初始可逆贮锂容量为 $844 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 负极材料的初始可逆贮锂容量为 $845 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合物负极材料初始可逆贮锂容量为 $758 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 循环 10 周后, 三者的充电容量分别为 695, 508 和 $455 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 表明非晶态结构的锡锌复合氧化物具有较好的电化学性质, 随着样品中晶体的形成, 该类型负极材料的贮锂性能下降.

关键词 锡锌复合氧化物; 锂离子电池; 贮锂材料

中图分类号 O612

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2252-04

锡基氧化物贮锂材料具有能量密度高、清洁无污染、原料来源广泛和价格便宜等优点, 是一种极具发展潜力的金属氧化物类负极材料, 因此近年来备受关注^[1~6]. Courtney 等^[7]研究了锡基氧化物的嵌锂机理. 锡基氧化物与锂的反应分两步进行, 首先, 锡氧化物被还原生成金属锡微粒, 同时生成非晶态的 Li_2O , 分布在金属锡微粒周围; 然后, 锂离子与金属锡微粒反应, 形成锂锡合金. 当锂与锡形成合金时, 金属锡颗粒的体积增加高达 259%, 当锂完全脱出时, 其体积又缩小到原来的值. 这种膨胀与收缩容易引起锡微粒的团聚, 从而导致金属锡结构崩溃, 使贮锂容量和循环性能迅速降低. 非晶态的 Li_2O 或其它非活性物质的存在能减少由于金属锡微粒体积变化而引起的团聚^[8,9]. 研究表明, 降低锡基氧化物的粒子尺寸和制备非晶态结构的锡基氧化物都有利于提高贮锂容量和循环寿命^[3,10].

与锡一样, 锌也可以与锂形成合金, 因此, 锌氧化物可以作为锂离子电池的负极材料. 研究表明, ZnO 的贮锂机理与锡氧化物是一致的^[11,12], 当 ZnO 负极在 $0 \sim 2.0 \text{ V}(\text{vs. Li})$ 范围内循环时, 在第一周放电过程中, ZnO 被还原成金属锌, 同时有非晶态 Li_2O 生成, 这是一个不可逆的过程; 随着电位的进一步降低, Zn 可与 Li 形成 Li_2Zn_5 , LiZn_2 , Li_2Zn_3 和 LiZn 等合金, 在充电过程中, Li-Zn 合金可逆地放出 Li , 从而实现贮锂性能. 锡锌复合氧化物可作为某些易燃易爆气体或有毒气体如 H_2 , CH_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , NO 和 NO_2 等传感器的活性材料, 因而对这类复合物的研究一直受到人们的关注. Irvine 等^[12~14]通过球磨法和高温固相反应法制备了锡锌复合氧化物, 并研究了它们作为锂离子电池负极材料的性质, 但是结果很不理想, 其可逆容量在 $400 \sim 600 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 之间, 而且循环性能差.

本文通过液相沉淀法制备前驱物, 然后在不同的温度下热解, 得到一系列结构和组成不同的锡锌复合氧化物, 并研究了其电化学性质.

1 实验部分

称取适量的硫酸锌和锡酸钠(均为分析纯), 分别将其溶解于蒸馏水, 并配制成浓度为 0.3 mol/L 的溶液. 将两种溶液等量混合, 搅拌后立即产生白色 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 沉淀. 过滤, 反复用蒸馏水洗涤, 直到检测不出硫酸根离子. 于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中充分干燥, 得到 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 白色固体粉末, 将 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱物于不同温度下热解, 得到结构和组成不同的锡锌复合氧化物.

收稿日期: 2006-04-06.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20471044)资助.

联系人简介: 孙聚堂(1945年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事固体化学和材料化学研究. E-mail: jtsun@whu.edu.cn

在岛津 DT-40 热分析仪上以 10 °C/min 的升温速率测定前驱物的 TG-DTA 曲线. 用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 辐射) 测定粉末衍射数据, 扫描速率为 8°/min. 用日电 JEM-100CX 型透射电子显微镜观察锡锌复合氧化物的形貌. 电化学测试在 Neware 电池测试系统 (深圳新威尔多) 上进行.

将锡锌复合氧化物的粉末分别与乙炔黑、聚四氟乙烯按约 6:3:1 的质量比混合均匀, 压制成厚度约为 1 mm 的薄片, 充分烘干, 截取表面积为 1 cm² 的圆形片, 压制在不锈钢网上, 制成研究电极, 充放电电流为 50 mA/g, 充放电电压范围为 2.0 ~ 0 V (*vs.* Li).

2 结果与讨论

2.1 前驱物的热分析

图 1 是前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 在空气中的 TG 和 DTA 曲线. 其 TG 曲线在 150 ~ 280 °C 之间有一个失重过程, 失重率为 18.5%, 其失重率与前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 脱水生成 $ZnSnO_3$ 的理论失重率 (18.89%) 一致. DTA 曲线在约 220 °C 产生一个大的吸热峰, 这是由于前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 脱水产生的. 在约 670 和 720 °C 有两个很小的放热峰, 是由于 $ZnSnO_3$ 在高温下进一步结晶和反应引起的.

2.2 XRD 分析

图 2 谱线 *a* 是前驱物的 X 射线粉末衍射图谱.

该前驱物的 *d* 值与 $ZnSn(OH)_6$ 的标准衍射卡 JCPDS 20-1455 完全一致, 无任何杂质峰, 表明所制备的前驱物为 $ZnSn(OH)_6$, 且样品较为纯净. 前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 在 300 °C 下热解 6 h 后, 所得产物 $ZnSnO_3$ 粉末的 XRD 图谱如图 2 谱线 *b* 所示, 该谱线中没有明显的晶体衍射峰, 表明所制备的 $ZnSnO_3$ 负极材料为非晶态结构. 图 2 谱线 *c* 是前驱物在 670 °C 下热解 6 h 所得样品的 XRD 图谱, 该谱线中有几个很宽的晶体衍射峰, 表明在这个温度下有新的晶体生成. 通过对照标准 X 射线衍射图谱可知, 产生的晶体为 SnO_2 , 因此 DTA 曲线上在 670 °C 处的小放热峰是 SnO_2 结晶所产生的. 通过 Scherrer 公式计算, 生成的 SnO_2 晶体平均粒径为 4.8 nm. XRD 图上没有出现 ZnO 及其复合物的晶体衍射峰, 表明 ZnO 是以非晶态形式存在的. 前驱物在 800 °C 下热解 6 h 所得样品的 XRD 图谱如图 2 谱线 *d* 所示. 结合该谱线与图 1 中的 DTG 曲线可知, DTA 曲线上 720 °C 处的一个小的放热峰是 SnO_2 和 ZnO 反应生成 Zn_2SnO_4 晶体产生的. 通过 Scherrer 公式计算, 生成的 SnO_2 晶体平均粒径为 5.5 nm, Zn_2SnO_4 晶体平均粒径为 10.5 nm.

2.3 TEM 分析

图 3 为前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 粉末和热解产物的 TEM 照片. 从图 3(A) 可以看出, 前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 颗粒的分散性很好, 呈四方形, 平均粒径为 70 nm. 图 3(B) 为前驱物在 300 °C 下热解得到的非晶态 $ZnSnO_3$ 粉末的 TEM 照片, $ZnSnO_3$ 颗粒的分散性很好, 其颗粒呈四方形, 平均粒径为 70 nm. 虽然 $ZnSnO_3$ 样品为非晶态结构, 但它们的颗粒形状和大小并没有因结构的改变而发生变化, 仍然与前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 保持一致. 因此, 用这种方法可通过控制前驱物的颗粒大小和形状制备所需要的特定大小和形状的复合材料. 图 3(C) 为前驱物在 670 °C 下热解得到的 $ZnO \cdot SnO_2$ 粉末的 TEM 照片. 可以看出, 样品基本保持前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 的微粒形状, 平均粒径为 70 nm. 图 3(D) 为前驱物在 800 °C 下热解得到的 $SnO_2 \cdot Zn_2SnO_4$ 粉末的 TEM 照片, 可以看出, 在高温下前驱物 $ZnSn(OH)_6$ 微粒原有的结构

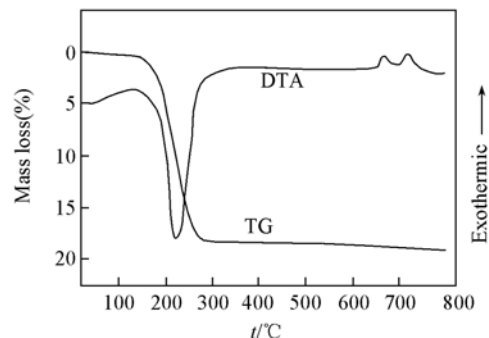


Fig. 1 TG and DTA curves of $ZnSn(OH)_6$ in air

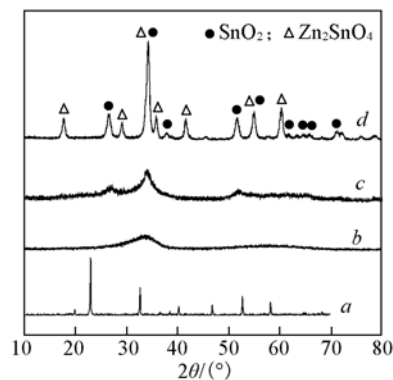


Fig. 2 XRD patterns for precursors $ZnSn(OH)_6$ (*a*), $ZnSnO_3$ (*b*), $ZnO \cdot SnO_2$ (*c*) and $SnO_2 \cdot Zn_2SnO_4$ (*d*)

被破坏,生成一些更小的不规则的微粒.

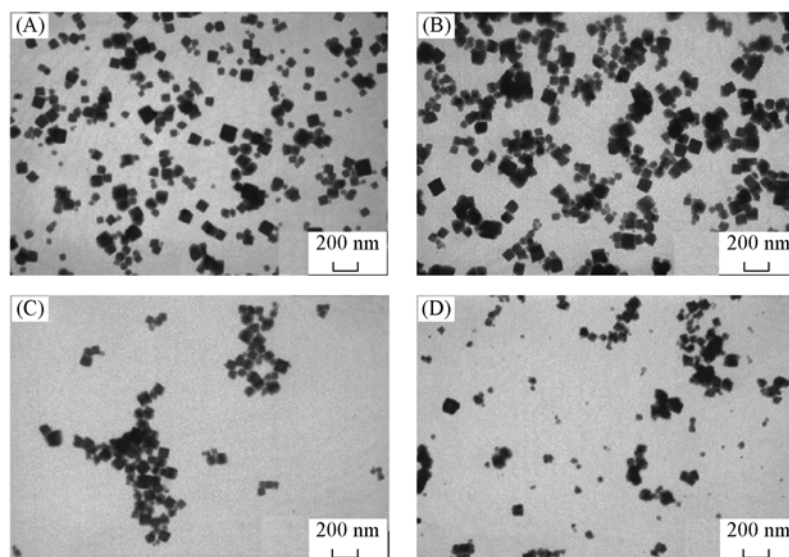


Fig. 3 TEM images for precursors $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ (A), ZnSnO_3 (B), $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ (C) and $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (D)

2.4 恒电流充放电实验

图4是前驱物在不同温度下热解制备的锡锌复合氧化物负极材料前两周的恒电流充放电曲线. 非晶态 ZnSnO_3 在第一周放电时出现两个平台, 第一个平台在 1.1 V, 第二个平台在 0.65 V, 然后缓慢下降到 0 V (图4曲线 *a*). 在第一周循环中放电容量为 1 951 mA · h/g, 可逆充电容量为 844 mA · h/g, 初始不可逆容量损失为 54.8%. 图4曲线 *b* 是 $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 贮锂材料的前两周恒电流充放电曲线, 在第一周循环过程中, 在 1.1 V 出现一个大的平台, 然后缓慢下降到 0 V; 第一周的放电容量为 1 700 mA · h/g, 可逆充电容量为 845 mA · h/g, 第一周的不可逆容量损失为 50%. 图4曲线 *c* 是 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 贮锂材料的前两周恒电流充放电曲线, 在第一周循环过程中, 在 0.95 和 0.5 V 出现两个放电平台, 然后缓慢下降到 0 V; 第一个放电平台对应 SnO_2 的还原, 第二个放电平台对应 Zn_2SnO_4 的还原^[14]; 第一周的放电容量为 1 497 mA · h/g, 可逆充电容量为 758 mA · h/g, 第一周的不可逆容量损失为 49%.

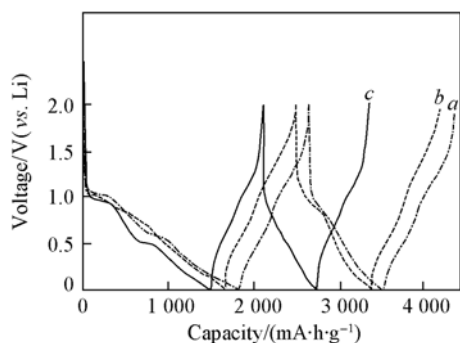


Fig. 4 The first two cycle curves of test cell of ZnSnO_3/Li (a), $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2/\text{Li}$ (b) and $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{Li}$ (c)

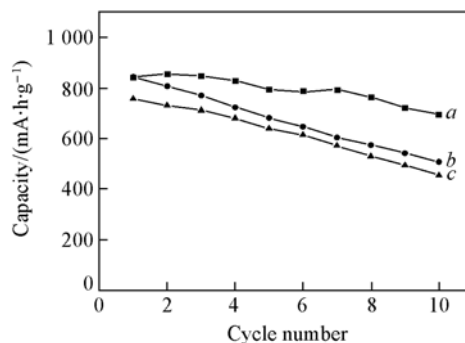


Fig. 5 Cycle-ability of test cells of ZnSnO_3/Li (a), $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ (b) and $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{Li}$ (c)

2.5 循环性能

图5是前驱物在不同温度下热解制备的锡锌复合氧化物贮锂材料的前10周循环容量曲线. 可见 ZnSnO_3 样品经过10次充放电循环后, 充电容量为 695 mA · h/g (图5曲线 *a*), 将第10周的充电容量与第一周的充电容量的比值表示为 $R_{10/1}$, 则 $R_{10/1} = 82.3\%$. 图5曲线 *b* 是 $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 贮锂材料前10周的循环容量曲线, 该样品经过10次充放电循环后, 充电容量为 508 mA · h/g, $R_{10/1} = 60.0\%$, 和非晶态 ZnSnO_3 贮锂材料相比, 其贮锂性能有很大降低. 图5曲线 *c* 是 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 贮锂材料前10周的循环容量曲线, 该样品经过10次充放电循环后, 充电容量为 455 mA · h/g, $R_{10/1} = 60.0\%$.

3 结 论

通过液相沉淀反应, 制备了 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 前驱物. 将前驱物在不同的温度下热解, 得到结构和组成不同的锂离子电池锡锌复合氧化物贮锂材料.

锡锌复合氧化物具有很高的贮锂容量和较好的循环性能. 非晶态 ZnSnO_3 贮锂材料的初始可逆贮锂容量为 $844 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经过 10 周的循环后, 充电容量仍然保持为 $695 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 与其它锡锌复合氧化物相比, 具有最佳的电化学性能. 结晶程度不高的 $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 贮锂材料初始可逆贮锂容量为 $845 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经过 10 周的循环后, 充电容量为 $508 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 晶态 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 贮锂材料初始可逆贮锂容量为 $758 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经过 10 周的循环后, 充电容量为 $455 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 由于晶体的形成, 其贮锂性能下降.

参 考 文 献

- [1] Idota Y., Kubata T., Matsuji A. *et al.*. Science[J], 1997, **276**: 1395—1397
- [2] Yuan Z., Huang F., Sun J. *et al.*. Chem. Lett. [J], 2002, (3): 408—409
- [3] Mohamedi M., Lee S., Takahashi D. *et al.*. Electrochim. Acta[J], 2001, **46**: 1161—1168
- [4] Vicente C. P., Olivierfourcade J., Jumas J. C. *et al.*. Solid State Sci. [J], 2004, **6**: 39—46
- [5] Hatchard D., Dahn J. R. J. Electrochem. Soc. [J], 2004, **151**: A1628—A1635
- [6] Choi W., Lee J. Y., Jung B. H. *et al.*. J. Power Sources[J], 2004, **136**: 154—159
- [7] Courtney I. A., Dahn J. R. J. Electrochem. Soc. [J], 1997, **144**: 2045—2052
- [8] Courtney I. A., Mckinnow W. R., Dahn J. R. J. Electrochem. Soc. [J], 1999 **146**: 59—68
- [9] Li H., Huang X., Chen L. J. Power Sources[J], 1999, **81/82**: 340—345
- [10] Li N., Martin C. R. J. Electrochem. Soc. [J], 2001, **148**: A164—A167
- [11] Li H., Huang X., Chen L. Solid State Ionics[J], 1999, **123**: 189—197
- [12] Belliard F., Irvine J. T. S. J. Power Sources[J], 2001, **97/98**: 219—222
- [13] Belliard F., Connor P. A., Irvine J. T. S. Solid State Ionics[J], 2000, **135**: 163—167
- [14] Conner P. A., Irvine J. T. S. J. Power Sources[J], 2001, **97/98**: 223—225

Synthesis and Properties of Nanosized Tin-zinc Composite Oxides as Lithium Storage Materials

YUAN Zheng-Yong^{1, 2, 3}, YUAN Liang-Jie¹, SUN Ju-Tang^{1*}

(1. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan 430072, China; 2. Ningbo Free Trade Zone Postdoctor Workstation, Ningbo 315800, China; 3. Ningbo Best Winning Technology Limited Company, Ningbo 315800, China)

Abstract The precursor was prepared with liquid precipitation method. A series of tin-zinc composite oxides with different components and structures were synthesized as the anode materials for lithium ion batteries when the precursor was pyrolyzed at different temperatures. The products were characterized by XRD, TEM and electrochemical measurements. The reversible capacity of amorphous ZnSnO_3 is $844 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in the first cycle and the charge capacity is $695 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in the 10th cycle. The reversible capacity of $\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ is $845 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in the first cycle and the charge capacity is $508 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in the 10th cycle. The reversible capacity of $\text{SnO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{SnO}_4$ is $758 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in the first cycle and the charge capacity is $455 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ in the 10th cycle. The results show that amorphous ZnSnO_3 exhibits the best electrochemical property among all of the tin-zinc composite oxides. With the formation of crystallites in the samples, the electrochemical property of tin-zinc composite oxides decreases.

Keywords Tin-zinc composite oxides; Lithium ion battery; Lithium storage materials

(Ed.: M, G)