

2011-08-28

Electrochemical Performance of Tin Dioxide/Carbon Xerogel Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

Xiao-Jing LIU

Lin-Lin QIN

Yi-Ning SHI

Ming-Sen ZHENG

Quan-Feng DONG

Recommended Citation

Xiao-Jing LIU, Lin-Lin QIN, Yi-Ning SHI, Ming-Sen ZHENG, Quan-Feng DONG. Electrochemical Performance of Tin Dioxide/Carbon Xerogel Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(3): Article 3.

DOI: 10.61558/2993-074X.2836

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss3/3>

This Communications is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

二氧化锡/碳气凝胶的制备与电化学性能研究

刘晓静, 秦琳琳, 施一宁, 郑明森, 董全峰*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用真空浸渍法制备二氧化锡/碳气凝胶的复合材料. XRD、BET、SEM及TEM等测试结果显示, 二氧化锡纳米颗粒(5~10 nm)均匀地填充在碳气凝胶的孔道内部. 在100 mA/g的电流密度下, 经过100周次充放电测试, 该材料的容量保持率为首次循环的61.9%.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 二氧化锡; 碳气凝胶

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

锂离子电池作为有效的储能设备已经广泛应用于各种小型便携式电子产品以及电动自行车等. 在新一代电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)的商品化开发中, 针对锂离子电池的能量密度等性能提出了更高的要求. 目前商品化的锂离子电池大多仍以石墨作为负极材料, 但已无法满足新领域需求.

二氧化锡(SnO_2)具有比石墨高一倍多的理论比容量, 是目前备受关注的锂离子电池负极材料. 但 SnO_2 在其嵌脱锂反应中因体积反复膨胀、收缩, 极易引起比容量的衰减和循环性能的下降^[1-3]. 研究表明, SnO_2 纳米空心球^[4-5]、一维的 SnO_2 纳米线^[6-7]以及核壳结构的 $\text{SnO}_2@C$ ^[8-9]均能有效地改善 SnO_2 的电化学性能. 但在这些结构中, SnO_2 纳米颗粒之间并不完全分散隔离, 循环过程中仍有可能因材料团聚而造成容量衰减. 改善 SnO_2 的电化学性能关键在于制备纳米化的 SnO_2 材料, 并把它填充在刚性的导电骨架内, 抑制其循环过程中的体积膨胀, 同时保持颗粒分散不团聚.

碳气凝胶^[4,10-11](Carbon Xerogel, CX)具有三维的碳网络骨架和丰富的孔道结构, 其孔径长度在50 nm以下. 本文应用真空浸渍法, 以期将 SnO_2 填充在碳气凝胶的骨架内, 提高 SnO_2 的循环稳定性.

1 实验

1.1 材料的制备

碳气凝胶采用间苯二酚(R)/甲醛(F)合成法. 首先将间苯二酚溶于一定量三次水中搅拌均匀, 调节溶液 $\text{pH}=7.0$, 按 $R:F=1:2$ (by mol)加入甲醛溶液, 搅拌均匀后密封, 转入 85°C 烘箱恒温保持6 d, 取出后块状固体用丙酮置换水, 历时3 d, 再于管式炉中、氮气保护下程序升温至 900°C , 保持5 h.

SnO_2/CX 复合材料的制备: 将2.5 g SnC_2O_4 分散在5 mL三次水中, 加入10 mL $1.16\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液, 磁力搅拌均匀, 再逐滴滴加三乙醇胺溶液直至烧杯内澄清透明, 调节 pH 值在6.5~7之间, 最后加入15 mL的无水乙醇溶液形成溶胶^[12]. 将制得的块状碳气凝胶浸入上述 SnC_2O_4 溶胶液内, 置于真空抽滤瓶中抽真空3 h, 后转入 85°C 烘箱中过夜; 重复浸渍干燥3次, 烘干后转入 400°C 马弗炉中煅烧1 h, 所得样品经高能球磨成粉末后待用.

取上述 SnC_2O_4 的溶胶液体转入 85°C 烘箱中过夜得到凝胶, 于 400°C 马弗炉中煅烧1 h即得 SnO_2 粉末.

1.2 形貌和结构分析

XRD测试使用Philips Panalytical X-pert X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司), $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=0.154\text{ nm}$, 扫描步长 $0.01670/\text{步}$, 步进间隔 15 s ; 样品的

形貌观察和选区电子衍射 (SAED) 分别使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司) 和 JEM-2100 200 kV 高分辨透射电镜 (TEM, 日本电子株式会社); 氮气吸脱附测试使用 Tristar3000 全自动比表面积和孔隙度分析仪 (美国 Micromeritics 公司)。

1.3 电化学性能测试

按 7: 2: 1 (by mass) 将制备的活性材料、乙炔黑 (河南焦作, 电池级) 和 LA 水性粘结剂 (成都, 电池级) 分散在三次水中调成浆料, 均匀地涂在铜箔上, 60 °C 真空干燥过夜。以金属锂片为负极, 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (1: 1: 1, by volume, 珠海赛纬) 为电解液, Celgard 2400 作隔膜, 在氩气气氛的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池。充放电测试使用新威多通道电池测试仪, SnO_2/CX 复合材料的容量仅以 SnO_2 计算。

2 结果与讨论

图 1a 给出碳气凝胶、 SnO_2 和 SnO_2/CX 复合材料的 XRD 图谱。由图可知, CX 在 22° 及 43° 附近显示碳的特征包峰; SnO_2/CX 复合材料也出现类似的包峰, 但强度较弱。对未复合的 SnO_2 和复合的 SnO_2/CX , 其于 26.5°、33.7° 和 51.6° 处显示的衍射峰均与 SnO_2 的标准谱 (JCPDS No. 41-1445) 一致。 SnO_2/CX 复合材料的热重 ~ 差热曲线如图 1b 所示。据图计算得出, 该材料 SnO_2 的含量为 21.2%。

图 2 给出碳气凝胶 (CX) 和 SnO_2/CX 复合材

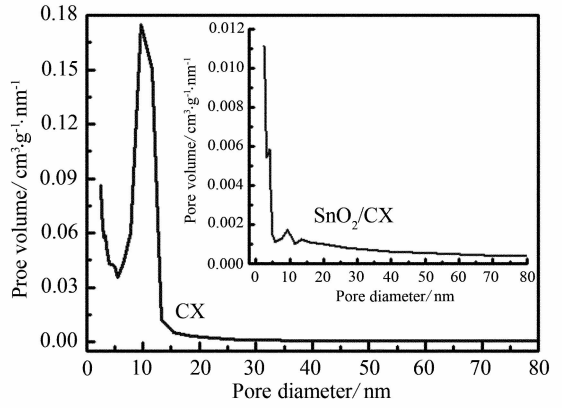


图 2 碳气凝胶与 SnO_2/CX 复合材料的 BJH 孔径分布
Fig. 2 BJH pore size distributions of the carbon xerogel and SnO_2/CX composites

料的 BJH 孔径分布。测试结果表明, 碳气凝胶的孔体积为 1.07 cm^3/g , 孔径分布主要在 4 ~ 13 nm 之内; SnO_2 复合后材料的孔体积相比 CX 的明显减小, 仅有 0.1 cm^3/g 。如图, SnO_2 主要占据碳气凝胶 4 ~ 13 nm 范围内的孔道, 由此可见, 该复合材料 SnO_2 的颗粒尺寸当在这个范围之内。

图 3 给出碳气凝胶 (a) 和 SnO_2/CX 复合材料 (b) 的 SEM 照片。如图可见, 二者形貌无明显差别。但从 SnO_2/CX 复合材料的 TEM 照片及其 SAED 衍射图 (c) 看, 该材料 SnO_2 均匀地分散在碳气凝胶内部, 其颗粒大小在 5 ~ 10 nm 之间, 且为多晶结构 (见 SAED)。HRTEM 显示 (d), 在 60 k 放大倍数下, SnO_2/CX 显现清晰的 SnO_2 晶格条纹。

图 4 为 SnO_2/CX 复合材料和纯 SnO_2 的循环

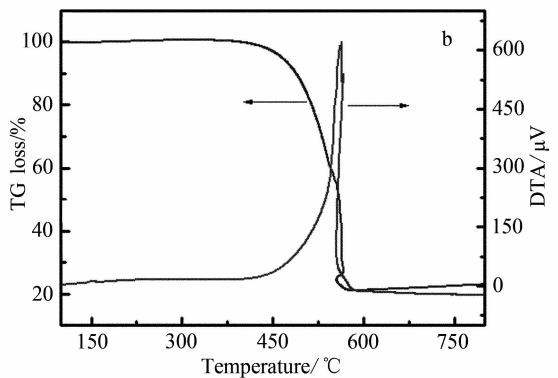
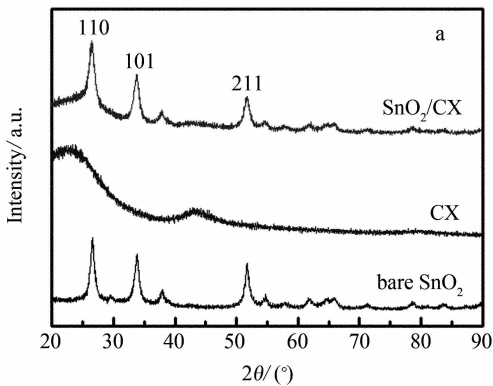


图 1 碳气凝胶 (CX)、 SnO_2 和 SnO_2/CX 复合材料的 XRD 衍射图谱 (a) 及 SnO_2/CX 复合材料的 TG ~ DTA 曲线 (b)
Fig. 1 XRD patterns of the carbon xerogel (CX), pure SnO_2 and SnO_2/CX composites (a) and the TG ~ DTA curves of SnO_2/CX composites (b)

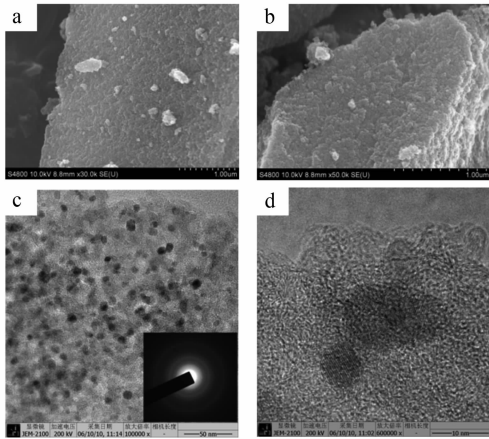


图3 碳气凝胶(a)和 SnO_2/CX 复合材料(b)的SEM照片及 SnO_2/CX 复合材料的TEM和局部区域的SAED(c)与其HRTEM照片(d)

Fig. 3 SEM images of the carbon xerogel (a) and SnO_2/CX (b) and the TEM image and SAED patterns of SnO_2/CX (c) and the HRTEM image of SnO_2/CX (d)

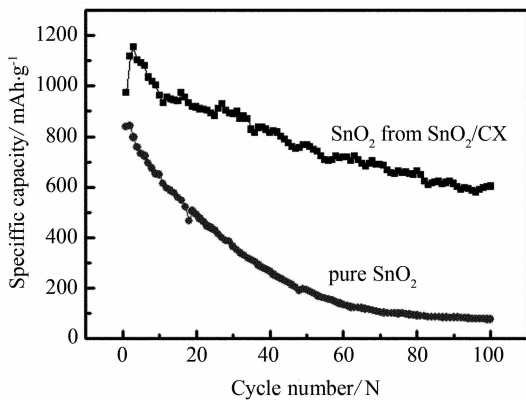


图4 纯 SnO_2 和 SnO_2/CX 在100 mA/g电流密度下的循环曲线

Fig. 4 Cyclic performance of the pure SnO_2 and SnO_2/CX composites at 100 mA/g

曲线。如图,对 SnO_2/CX ,其首次的充放电容量可达973.6 mAh/g,经过100周循环后,其充放电容量还能保持在602.9 mAh/g左右,保持率为首圈的61.9%。但作为纯 SnO_2 则其首圈充电容量仅达837.5 mAh/g,经过100周循环测试后,容量迅速衰减。对比之下,显然以碳气凝胶作为骨架材料将有效地改善 SnO_2 的电化学性能。

3 结论

应用真空浸渍法制备的 SnO_2/CX 复合材料,其 SnO_2 纳米颗粒被有效地填充在碳气凝胶的孔

道内部。所得样品可使 SnO_2 的循环性能明显提高。

参考文献(References):

- [1] Wang Yong, Lee Jim Yang, Zeng Hua Chun. Polycrystalline SnO_2 nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application [J]. Chem Mater, 2005, 17: 3899-3903.
- [2] Demir-Cakan Rezan, Hu Yong-Sheng, Antonietti Markus, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO_2 microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties [J]. Chem Mater, 2008, 20: 1227-1229.
- [3] Courtney Ian 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, 6: 2045-2052.
- [4] Han Sangjin, Jang Byungchul, Kim Taeahn, et al. Simple synthesis of hollow tin dioxide microspheres and their application to lithium-ion battery anodes [J]. Adv Funct Mater, 2005, 15: 1845-1850.
- [5] Deng Da, Lee Jim Yang. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO_2 nanoparticle aggregates for high capacity Li^+ ion storage [J]. Chem Mater, 2008, 20 (5): 1841-1846.
- [6] Liu Jinping, Li Yuanyuan, Huang Xintang, et al. Direct growth of SnO_2 nanorod array electrodes for lithium-ion batteries [J]. Mater Chem, 2009, 19: 1859-1864.
- [7] Ko Young-Dae, Kang Jin-Gu, Park Jae-Gwan, et al. Self-supported SnO_2 nanowire electrodes for high-power lithium-ion batteries [J]. Nanotechnology, 2009, 20: 701-706.
- [8] Lin Yu-Sheng, Duh Jenq-Gong, Hung Min-Hsiu. Shell-by-shell synthesis and applications of carbon-coated SnO_2 hollow nanospheres in lithium-ion battery [J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 13136-13141.
- [9] Chen Jun Song, Cheah Yan Ling, Chen Yuan Ting, et al. SnO_2 nanoparticles with controlled carbon nanocoating as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 20504-20508.
- [10] Lavela P, Nacimiento F, Ortiz G F, et al. Sn-Co-C composites obtained from resorcinol-formaldehyde gel as anodes in lithium-ion batteries [J]. J Solid State Electrochem, 2010, 14: 139-148.
- [11] Hwang Sung-Woo, Hyun Sang-Hoon. Synthesis and characterization of tin oxide carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors [J].

Journal of Power Sources, 2007, 172:451-459.

- [12] Liu Tong Jun, Jin Zheng Guo, Feng Li Rui, et al. Conducting antimony-doped tin oxide films derived from

stannous oxalate by aqueous sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2008, 20: 6547-6553.

Electrochemical Performance of Tin Dioxide/Carbon Xerogel Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

LIU Xiao-jing, QIN Lin-lin, SHI Yi-ning, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The tin dioxide/carbon xerogel composites were synthesized by using vacuum infiltration method. Structural characterization and morphology of the composites were investigated by using XRD, TEM and SEM techniques. BET test was performed to determine the poresize distributions of carbon xerogels and the composites. The results showed that the nano-sized SnO₂ particles(5 ~ 10 nm) were encapsulated in the pores of carbon xerogels. During the electrochemical tests the SnO₂ in the composites exhibited capacity retention of 61.9% after 100 cycles of charge-discharge tests at 100 mA/g.

Key words: tin dioxide; anode material; lithium-ion batteries; carbon xerogel