

DOI: 10.13208/j.electrochem.130358

文章编号:1006-3471(2013)06-0571-04

水热法制备无定形 ZnSnO_3/C 复合材料及其 电化学性能研究

方国清, 张瑞雪, 刘伟伟, 夏丙波, 孙洪丹, 王海波,
吴晶晶, 金子信悟, 李德成*

(苏州大学 化学电源研究所, 江苏省锂离子电池材料重点实验室, 江苏 苏州 215006)

摘要: 采用葡萄糖水热碳化法制备了碳包覆无定形 ZnSnO_3 复合材料(ZnSnO_3/C), 并利用采用 X 射线衍射、透射电镜、恒电流充放电测试和交流阻抗技术表征、观察与测试样品的结构、形貌以及电化学性能。实验结果表明, ZnSnO_3/C 复合材料具有典型的核壳结构, ZnSnO_3/C 复合料表现较高的比容量和优异的循环性能, 100 周期循环比容量仍保持 $659 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 锡基氧化物; 水热碳化法; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

商品化的锂离子电池负极材料主要为石墨及改性石墨材料。由于石墨比容量较低(仅 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 已经难以满足锂离子电池高能量密度的需求, 开发新一代高容量和长寿命的负极材料已迫在眉睫。

较高比容量的锡基氧化物及锡-金属复合氧化物, 如 $\text{SnO}_2^{[1]}$ 、 MSnO_3 ($\text{M} = \text{Co}^{[2]}$, $\text{Zn}^{[3]}$, $\text{Mn}^{[4]}$, $\text{Mg}^{[5]}$, $\text{Ca}^{[6]}$ 和 $\text{Li}^{[7]}$)、 M_2SnO_4 ($\text{M} = \text{Co}^{[8]}$, $\text{Zn}^{[9-10]}$, $\text{Mn}^{[11]}$ 和 $\text{Mg}^{[12]}$) 等锂离子电池负极材料已引起人们的广泛关注。其中, Zn 可与 Li 反应形成 Li-Zn 合金 LiZn , 其理论比容量为 $410 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 故锡锌复合氧化物(ZnSnO_3 和 Zn_2SnO_4) 被视为较有前景的锂离子电池锡基负极材料。与其它锡基氧化物一样, 在锂嵌脱的过程中, 该材料也存在着较大的体积变化, 因此锡锌复合氧化物的循环性能较差。

碳包覆可有效抑制在锂脱嵌过程中的体积变化, 从而获得较稳定的电化学循环性能^[13-14]。通常有机包覆碳的碳化温度较高, 且收得率低且均匀性难以控制, 而水热包覆碳技术已成功用于制备碳包覆锂离子负极材料复合材料。本文采用葡萄糖水热法及碳化后处理合成制得碳包覆无定形的 ZnSnO_3 负极复合材料, 并研究其电化学性能。

1 实验

1.1 材料制备

1) 无定形纳米 ZnSnO_3

采用沉淀法。在剧烈搅拌下, 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SnO_3 溶液逐滴滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液。反应完成后, 离心分离沉淀, 经去离子水和乙醇多次洗涤后将该沉淀 80°C 下干燥 24 h, 将所得前驱体在 N_2 中 400°C 下煅烧 4 h 即可。

2) 碳包覆无定形 ZnSnO_3 复合材料的制备

将 0.4 g 无定形的 ZnSnO_3 分散于 40 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液中, 磁力搅拌 30 min, 超声搅拌 20 min, 而后该悬浊液转移至带聚四氟乙烯内衬的水热罐中, 180°C 保温 12 h。冷却至室温, 将该沉淀过滤, 去离子水和乙醇洗涤数次, 80°C 下干燥 12 h。将该前驱体在 N_2 气氛中 500°C 煅烧 3 h 即可, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 材料表征

使用 X-射线衍射分析仪(Rigaku Rint 1000 型)测试样品结构, 铜靶, K_α 射线, 扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $15^\circ \sim 75^\circ$ 。由 JEM-2010F 型透射电子显微镜观察碳包覆前后样品的微观形貌。

1.3 电化学性能测试

由复合材料、导电剂(Super-P)、粘结剂(PVDF)按质量配比 8:1:1 构成电极, Celgard 2400 隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$ (1:1, by volume) 电解液, 在

氩气气氛的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池. LAND 测试系统测试扣式电池充放电曲线, 电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电位范围 $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$. CHI660C 型电化学工作站测试电极交流阻抗(三电极体系), 频率范围 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$, 交流信号振幅 5 mV .

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是前驱体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、纳米 ZnSnO_3 材料和 ZnSnO_3/C 复合材料的 XRD 谱图. 如图 1a 谱线所示, 一系列衍射峰位与 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 标准谱图(JCPDS No. 20-1455)基本吻合, 无其它杂质峰. 前驱体经 400°C 煅烧的纳米 ZnSnO_3 XRD 谱线如图 1b 所示, 除 $2\theta = 35^\circ$ 处出现一个宽峰外, 没有观察到其它明显的衍射峰, 说明前驱体煅烧后, 生成无定型的 ZnSnO_3 . ZnSnO_3/C 复合材料的 XRD 谱线图(如图 1c), 与未包覆相比, $2\theta = 26^\circ$ 出现一弱宽峰, 这应该与葡萄糖水热碳化后生成的无定形碳有关.

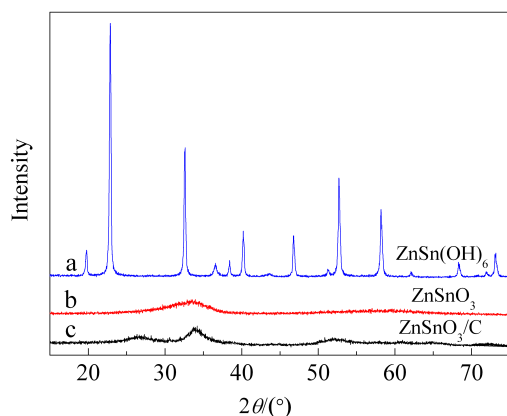


图 1 前驱体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ (a)、纳米 ZnSnO_3 (b)和 ZnSnO_3/C (c)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ precursor (a), ZnSnO_3 (b) and ZnSnO_3/C (c)

图 2 是无定型 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 复合材料的透射电镜照片. 从图 2A 可以看到, ZnSnO_3 材料的形貌主要呈规则的正方形或类球形, 表面光滑且分散性较好, 粒径在几十纳米左右. ZnSnO_3/C 复合材料的透射电镜照片如图 2B 所示, 纳米级的 ZnSnO_3 晶粒已不光滑, 其表面被包覆了一层较厚的碳层, 厚度 $20 \sim 100 \text{ nm}$, 可能形成典型的核壳结构.

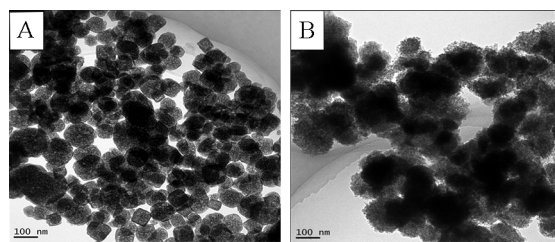


图 2 纳米 ZnSnO_3 (A)和 ZnSnO_3/C (B)样品的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of pure ZnSnO_3 (A) and ZnSnO_3/C (B) composite

2.2 电化学性能

图 3 给出了无定型 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 电极不同周期循环的充放电曲线. ZnSnO_3 电极首周期放电比容量和充电比容量分别为 $1543 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率仅为 58%. 如此大的不可逆容量归因于 ZnSnO_3 的嵌锂反应生成金属 Sn 和 Zn 以及无定形的 Li_2O 层, 消耗了大量的锂^[10]. 随循环的进行, 50 周循环放电后比容量和充电比容量分别降至 $408 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $392 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3A).

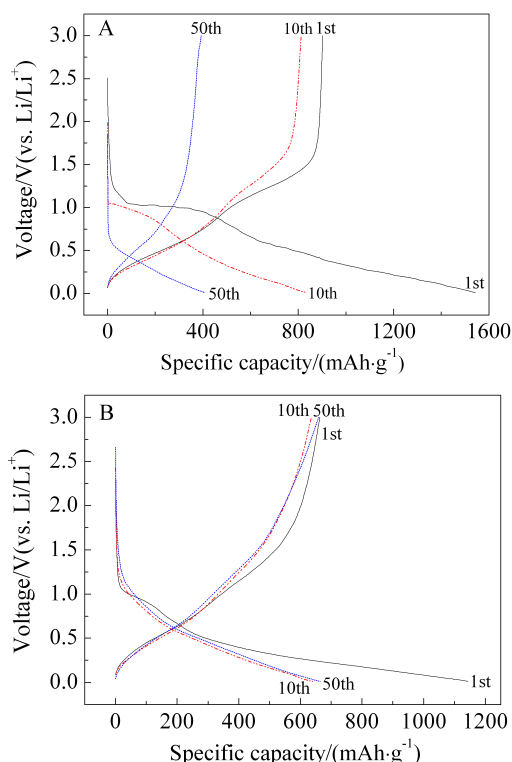


图 3 纳米 ZnSnO_3 (A)和 ZnSnO_3/C (B)电极不同周期循环的充放电曲线

Fig. 3 The first, 10th and 50th cycles of charge-discharge curves of ZnSnO_3 (A) and ZnSnO_3/C (B) composite

ZnSnO_3/C 电极首周放电比容量和充电比容量分别为 $1144 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $663 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 同样也生成无定形的 Li_2O 层和 SEI 膜, 其库仑效率也仅 58%, 表明碳包覆 ZnSnO_3 材料对其首次库仑效率影响不明显. 10 周循环后放电比容量和充电比容量分别为 $640 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $636 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 周期循环放电比容量和充电比容量分别为 $665 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $659 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比容量变化不大(图 3B).

图 4 示出纳米 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 电极循环寿命曲线. 从图 4 可知, 纳米 ZnSnO_3 电极首周期放电比容量 $1543 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其后迅速下降, 100 周期循环后容量仅为 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 如此差的循环性能主要是由于循环过程中电极遭受了连续性的破坏. ZnSnO_3/C 电极 100 周期循环后比容量仍保持 $659 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其第一周期后的库仑效率超过 90%, 5 周期循环后库仑效率即可达 99%, 且一直维持至 100 周期循环, 明显好优于未包覆的电极. 这说明, 碳包覆虽不能提高其首周期库仑效率, 但仍能提高其后的库仑效率. 在充放电过程中, 纳米 ZnSnO_3 表面的碳层能有效抑制电极生成金属锡和锌在锂嵌脱过程发生的体积变化, 呈现优异的循环性能.

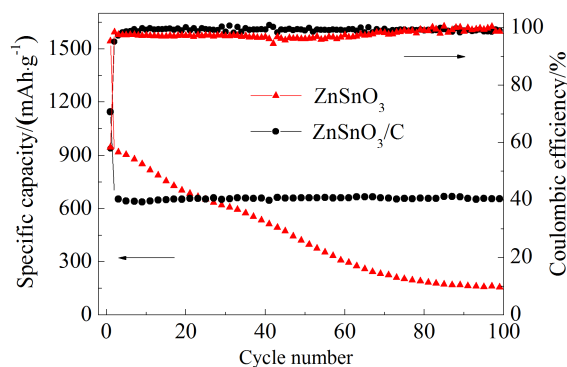


图 4 纳米 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 电极 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环寿命曲线

Fig. 4 Cyclability and coulombic efficiencies of the ZnSnO_3 and ZnSnO_3/C samples at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

图 5 是碳包覆前后电极(3 周期循环)的交流阻抗谱图(EIS). 从图 5 中可以看出, 其交流阻抗谱主要由一个半圆和一条接近 45° 斜线组成, 高频区半圆起点与原点截距为电池的溶液电阻 R_s , 半圆直径为电极与电解液界面电荷迁移阻抗 R_a , 低频区的 45° 斜线则为锂离子在固相活性物质扩散的

Warburg 阻抗 Z_w . 通常电荷迁移阻抗 R_a 越低, 其电化学性能越好. ZnSnO_3/C 材料电极的高频区半圆明显小于纳米 ZnSnO_3 电极, 其电荷迁移阻抗值较低, 这说明碳层包覆更有利于形成导电网络, 明显改善锂离子在活性材料固相内迁移及颗粒间的电荷转移.

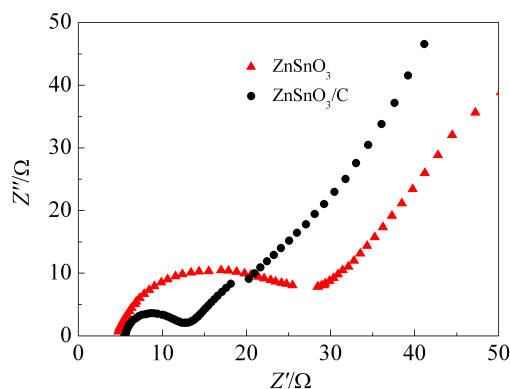


图 5 纳米 ZnSnO_3 和 ZnSnO_3/C 电极(3 周期循环)的交流阻抗谱图

Fig. 5 Nyquist plots of ZnSnO_3 and ZnSnO_3/C composite electrodes measured after the 3rd cycle

3 结 论

采用葡萄糖水热法及碳化后处理合成制备 ZnSnO_3/C 复合材料. ZnSnO_3/C 电极 100 周期循环比容量 $659 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率 99%. 纳米尺寸的 ZnSnO_3 和包覆碳层的协同作用改善与提高了 ZnSnO_3/C 电极的比容量和循环性能, 该电极有广阔的应用前景.

参考文献(References):

- [1] Lou X W, Wang Y, Yuan C, et al. Template-free synthesis of SnO_2 hollow nanostructures with high lithium storage capacity [J]. Advanced Materials, 2006, 18 (17): 2325-2329.
- [2] Huang F, Yuan Z, Zhan H, et al. A novel tin-based nanocomposite oxide as negative-electrode materials for Li-ion batteries[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3341-3345.
- [3] Chen Y, Qu B, Mei L, et al. Synthesis of ZnSnO_3 mesocrystals from regular cube-like to sheet-like structures and their comparative electrochemical properties in Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(48): 25373-25379.
- [4] Yuan Z, Huang F, Sun J, et al. Synthesis and characteriza-

- tion of amorphous nanosized MnSnO_3 as a high capacity anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(2): 143-144.
- [5] Huang F, Yuan Z, Zhan H, et al. Synthesis and electrochemical performance of nanosized magnesium tin composite oxides[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 83(1): 16-22.
- [6] Sharma N, Shaju K, Subba Rao, et al. Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(12): 947-952.
- [7] Zhang D W, Zhang S Q, Chen C H, et al. Li_2SnO_3 derived secondary Li-Sn alloy electrode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 415(1/2): 229-233.
- [8] Wang G, Gao X P, Shen P W. Hydrothermal synthesis of Co_2SnO_4 nanocrystals as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 719-723.
- [9] Rong A, Gao X P, Li G R, et al. Hydrothermal synthesis of Zn_2SnO_4 as anode materials for Li-ion battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(30): 14754-14760.
- [10] Zhu X J, Geng L M, Zhang F Q, et al. Synthesis and performance of Zn_2SnO_4 as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 828-831.
- [11] Lei S, Tang K, Chen C, et al. Preparation of Mn_2SnO_4 nanoparticles as the anode material for lithium secondary battery[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(2): 393-397.
- [12] Xiao T, Tang Y, Jia Z, et al. Synthesis of $\text{SnO}_2/\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ nanoparticles and their electrochemical performance for use in Li-ion battery electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(8): 2396-2401.
- [13] Wang Z, Liu W, Lou X W, et al. Amorphous $\text{CoSnO}_3@\text{C}$ nanoboxes with superior lithium storage capability [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 87-91.
- [14] Qi Y, Du N, Zhang H, et al. Synthesis of $\text{Co}_2\text{SnO}_4@\text{C}$ core-shell nanostructures with reversible lithium storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10234-10239.

Preparation and Electrochemical Properties of Amorphous ZnSnO_3/C by Hydrothermally Carbonization Method

FANG Guo-qing, ZHANG Rui-xue, LIU Wei-wei, XIA Bing-bo, SUN Hong-dan, WANG Hai-bo, WU Jing-jing, KANEKO Shinko, LI De-cheng*

(Key Laboratory of Lithium Battery Materials of Jiangsu Province, Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China)

Abstract: The amorphous $\text{ZnSnO}_3@\text{C}$ composite was synthesized via a simple glucose hydrothermal and subsequent carbonization approach. The structure morphology and electrochemical property of composite were characterized by XRD, TEM and electrochemical measurements. Compared to bare ZnSnO_3 , the ZnSnO_3/C composite exhibited markedly enhanced lithium storage property and cycle performance, delivering a reversible capacity of $659 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: lithium-ion batteries; anode material; tin-based oxides; hydrothermally carbonization method; electrochemical properties