

锡基非晶态材料的化学合成及其 嵌锂性能的初步研究

刘立 杨汉西* 孙聚堂 艾新平

(武汉大学化学学院工程中心 武汉 430072)

锂离子电池是近年来化学电源领域研究与发展的热点. 为了进一步提高电池的能量密度, 开发高容量嵌锂材料是锂离子电池技术发展的关键. 目前, 广泛应用的嵌锂负极多采用石墨结构碳素材料, 其充放电容量已接近 LiC_6 的理论比容量 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 与此同时, 采用其它类型的结构材料作为新一代嵌锂负极材料的研究不断取得进展^[2~4]. 最近, 日本富士公司率先报道了 SnO 基非晶态材料^[4~5], 其可逆放电容量达到 $600 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上, 并展示了应用前景. 这种新材料的制备方法是直接将源化合物按比例进行固相混匀, 在 1000°C 以上烧结而成. 由于采用高温固相反应, 存在着操作周期长、条件难于控制等问题.

本工作报道了一种化学合成锡基贮锂材料的新方法. 该方法采用溶液成盐, 进而球形化, 然后在相对较低的温度下进行非晶化. 同时, 对这种材料的电化学嵌锂性质进行了初步的研究.

1 实验

样品的合成是将 SnO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 H_3BO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 $10:4:6:4:10$ 混合均匀, 加适量水调成糊状, 在密闭的容器中于 80°C 下反应 $2 \sim 3$ 小时制备前驱物. 然后, 在球化液中使其充分分散, 用氨水中和至中性, 即生成锡铝硼磷酸式复盐 (TABP). 产物经充分洗净干燥后, 于 $350 \sim 700^\circ\text{C}$ 范围内进行非晶化反应 4 小时. 按此方法合成的产物呈淡黄色的疏松粉末微粒. 在显微镜下观察其形态为直径 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 之间的近似球形微粒.

TABP 负极薄膜的制备是将 TABP 粉末与粘结剂聚四氟乙烯和导电剂乙炔黑按重量比 $88:5:7$ 的比例混合, 然后加入异丙醇调成胶团, 在滚压机上碾压成厚度为 0.1 mm 的薄膜. 充放电循环采用实验室模拟电池进行, 电极面积为 1 cm^2 , 充放电电流以活性物质载量计算为 50 mA/g , 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4 + \text{EC} + \text{PC}$, 对电极为金属锂片.

2 结果与讨论

采用本文方法合成的 TABP 材料具有玻璃态结构, 表现出高度的化学稳定性. 到目前为止, 我们尚未能找到合适的化学或仪器分析方法, 以精确地测定其组成元素的含量. TABP 粉

本文 1998-06-29 收到; 国家 863 计划新材料领域资助课题

* 通讯联系人

末的 X 射线衍射谱如图 1a 所示. 图中除了三根很弱的衍射线 $d = 3.352$ 、 2.636 、 1.770 外, 整个谱图未呈现明显的晶体衍射信号, 表明 TABP 粉末具有非晶态结构特征. 对照标准 XRD 数据, 图 1a 中三条很弱的衍射峰为 SnO_2 特征峰, 说明样品合成过程中生成了微量 SnO_2 .

图 2 是 TABP 粉末的微电极循环伏安图. 第一周扫描过程中出现两对氧化 - 还原峰. 其中在 $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 范围内的一对氧化还原峰的位置与形状与一般嵌锂负极材料的伏安扫描特征相似, 氧化电量与还原电量近似相等, 说明 TABP 同样具有锂离子电化学嵌入与脱嵌的可逆性. 在 1.3 V 左右的一对氧化还原峰随着循环扫描的进行逐渐消失, 表明其所对应的反应物不稳定. 根据 XRD 结果, 以及与同条件下 SnO_2 的 CV 扫描对照, 可以认为在 1.3 V 左右出现的氧化还原峰来源于样品微量的 SnO_2 . 从图 1 的 XRD 谱图上也可看出, 经过充电后的 TABP 电极中原有的 SnO_2 晶体弱衍射峰完全消失. 这也说明完整晶体结构的 SnO_2 在深度还原条件下的不稳定性. 而当氧化锡与 B、P 元素形成非晶态结构后, 其氧化还原电流峰 (图 2. b) 在反复扫描时基本稳定, XRD 谱图在充放电过程中保持不变, 说明 TABP 中的玻璃态结构具有结构稳定性, 从而具有良好的锂离子嵌脱可逆性.

图 3a、b 分别为模拟电池中 TABP 电极第一周及前五周充放电曲线. TABP 电极在第一周的初始充电容量约为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 实际放电容量仅为 $550 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 充放电效率为 50% . 这一现象与一般嵌锂碳负极类似. 目前普遍认为, 造成贮锂负极材料初始低效率的主要原因是在第一周还原过程中首先经过溶剂还原步骤, 消耗部分电量用于形成表面固态电解质中间相. 从第二周开始, TABP 电极的充放电效率迅速提高至 90% 以上, 放

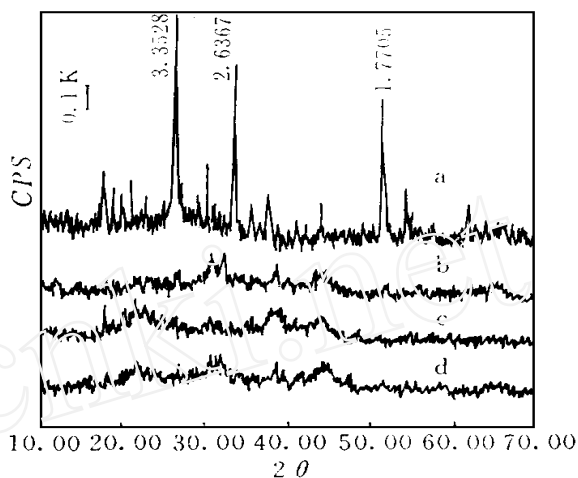


图 1 TABP 材料在充放电前后的 XRD 图

Fig. 1 XRD diagrams of TABP at different charge-discharge stages

a: before charge b: charged to 0.5 V
c: charged to 0.05 V d: discharged to 1.5 V

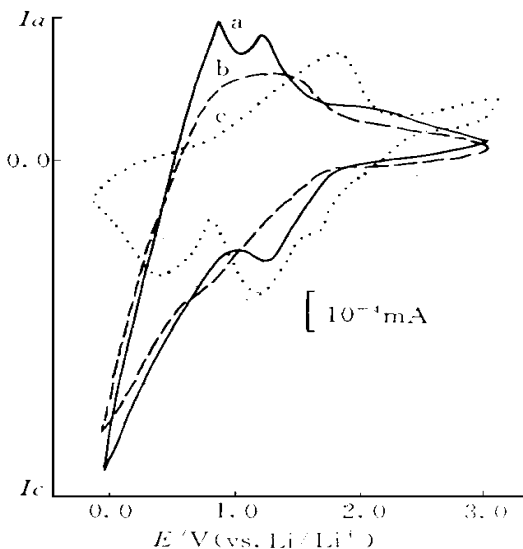


图 2 TABP 粉末的微电极循环伏安曲线

Fig. 2 CV curves of TABP powder microelectrode

a: 1st cycle b: 8th cycle
c: CV curve of SnO_2

容量稳定在 $430 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右. 由于非晶态材料结构表征的困难, 有关锂离子嵌入反应机理的细节描述是有待探讨的理论问题.

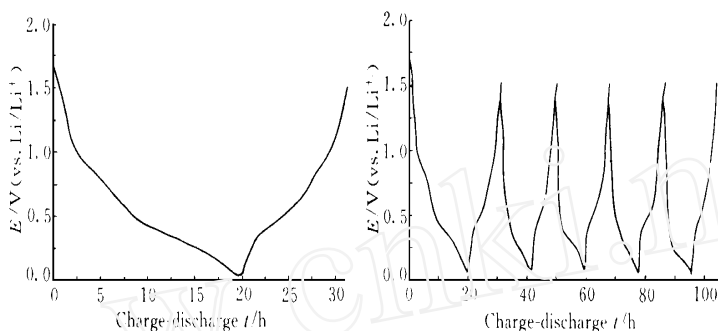


图3 TABP 电极的充放电曲线

Fig. 3 Charge/discharge Curves of the TABP anode

a) Initial charge/discharge curve

b) First five charge/discharge curve

以上的初步结果表明, 采用化学合成锡基硼磷酸盐玻璃态贮锂材料, 具有方法比较简单, 产物形态容易控制以及省时节能等优点. 合成的锡基贮锂材料初步显示出良好的充放电容量和循环性能, 有望成为新一代高容量贮锂负极材料.

A Preliminary Study of the Synthesis of Tin-based Amorphous Material and its Behavior on Lithium Intercalation

Liu Li Yang Hanxi * Sun Jutang Ai Xingping
(Dept. of Chem. Wuhan Univ., Wuhan 430072)

Abstract An amorphous lithium-inserting anode material based on Tin oxide glass was synthesized by salification in solution and its properties on lithium intercalation was investigated by X-ray diffraction (XRD), microelectrode voltammetry and charge-discharge measurements. The results have shown that this kind of material has considerable electrochemical reversibility toward lithium intercalation-deintercalation. The available discharge capacity of the material reaches $430 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ with charge-discharge efficiency over 90 %, showing a great potential for practical use.

Key words Lithium ion battery, Lithium-inserting anode, Amorphous material, Tin-based glass

References

- 1 R. Tossici , M. Berrettoni , V. Nalimova et al. A High-Rate Carbon Electrode for Rechargeable Lithium-ion Batteries. J. Electrochem. Soc. , 1996 , (143) 3 : L64 ~ L65
- 2 J. Sarradin , A. Guessous , M. Ribes. Synthesis and characterization of lithium intercalation electrodes based on iron oxide thin films. J. of Power Sources. , 1996 , 54 : 149 ~ 154
- 3 T. Ohzuku , A. Ueda and N. Uamamoto. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ of rechargeable lithium cells. J. Electrochem. Soc. , 1995 , (142) 5 : 1 431 ~ 1 435
- 4 Yoshio Idota , Tadahiko Kubota , Akihiro Matsufuji et al. Tin-Based Amorphous Oxide : A High-Capacity Lithium-Ion Storage Material. Science , 1997 , (276) 30 : 1 395 ~ 1 397
- 5 Fuji Photo Film CO. , LTD. Nonaqueous secondary battery. European Pat. No. 96 , 113 , 696.9 , 1995.8.31