

# 锂离子电池负极 $\text{CaSnO}_3$ 制备及性能

孙 冉, 刘子庚, 蒋亚琪\*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用水热法合成前驱物  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , 经高温煅烧而得  $\text{CaSnO}_3$ . XRD、SEM、DSC-TGA 表征其物相、表面形貌和相变过程, 调节溶剂水和乙醇比例, 可有效地控制前驱物的形态, 从立方块到内凹立方块乃至枝状结构变化, 高温煅烧前驱体可得到  $\text{CaSnO}_3$  样品.  $\text{CaSnO}_3$  电极比容量为 334.4 mAh/g, 呈现出优良的循环寿命.

**关键词:**  $\text{CaSnO}_3$ ; 煅烧; 锂离子电池

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长及体积小质量轻等优点, 已广泛应用于各种便携式电子电源, 并有望成为新一代电动车和混合动力车的储能装置<sup>[1]</sup>. 锂离子电池的储能密度在很大程度上取决于负极. 目前, 大多采用石墨类碳负极, 这类材料虽然使用寿命长, 但比容量较低, 难以达到实际应用的要求<sup>[2-3]</sup>. 因此开发新型高容量负极材料尤为重要.

锡基复合氧化物贮锂材料有着高能量密度、无污染、资源丰富及价格便宜等优点, 是极具发展潜力的一种负极材料. 锡与碱土金属的复合氧化物  $\text{MSnO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的晶体, 具有介电性质, 呈钙钛矿结构, 该材料可应用于  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和乙醇等气敏传感器<sup>[4-6]</sup>, 光催化<sup>[7-8]</sup> 及荧光特性器件<sup>[9]</sup>. 目前,  $\text{MSnO}_3$  的合成方法有溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>、持续加热法<sup>[11]</sup>、固相反应法<sup>[12]</sup> 和水热法<sup>[6]</sup> 等, 其中由水热合成前驱体是一种便捷有效的途径.

本文由水热法制得  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  前驱体, 经煅烧得  $\text{CaSnO}_3$  纳米颗粒, 并测定以其作为锂离子电池负极的性能.

## 1 实 验

### 1.1 $\text{CaSnO}_3$ 合成

将 88 mg  $\text{CaAc}_2$  (0.5 mmol) 和 175 mg  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol) 溶于 15 mL 去离子水中, 持续搅拌下加入 0.12 g 氢氧化钠, 生成大量的白色沉淀.

持续搅拌 10 min 后, 又加入 0.8 g CTAB, 搅匀. 将悬浮液转移至反应釜中 (200 °C, 24 h), 产物离心分离、收集, 去离子水和乙醇分别洗涤 3 次, 产物置于烘箱烘干 (60 °C), 即得  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  前驱体.

将前驱体于马弗炉煅烧 (800 °C, 6 h), 冷却至室温, 即得  $\text{CaSnO}_3$ .

### 1.2 仪器和表征

使用 X'pert PRO X 射线衍射仪 (荷兰 Panalytical 公司, Cu-K $\alpha$  射线, 管流 30 mA, 管压 40 kV) 分析样品结构, S-4800 扫描电子显微镜 (日本 HITACHI) 观察样品形貌, SDTQ600 热分析仪 (美国 TA) 测定样品 DSC-TGA 曲线, LAND-CT2001A 型电池测试系统 (武汉金诺电子) 测试电极电化学性能.

### 1.3 电化学性能测试

将  $\text{CaSnO}_3$  颗粒、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 80:10:10 比例 (by mass) 混合, 加入溶剂 *N*-甲基-吡咯烷酮 (NMP) 调成浆液, 并涂覆于经处理的铜片上 (涂覆量 3 ~ 5 mg), 干燥、压片制成电极, 与金属锂片、1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC) 电解液、隔膜 (Celgard 2300) 组装成 CR 2025 型扣式模拟电池.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 形貌和结构

#### 1) XRD 分析

图 1 给出前驱体  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的 X 射线粉末衍射图谱. 由图看出, 该前驱体的衍射峰与立方晶系的  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  标准谱图 (PDF No. 01-074-1823) 衍射峰吻合, 其空间群  $Pn-3$ , 晶格常数  $a = b = c = 0.815 \text{ nm}$ . 图中, 未出现杂峰, 表明其产物为纯的  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ .

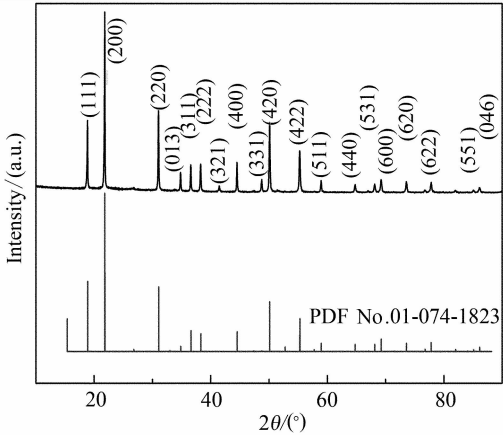


图 1  $\text{CaSnO}_3$  前驱体  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the precursor  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  of  $\text{CaSnO}_3$

2) SEM 观测和 EDS 分析

图 2 示出  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的 SEM 照片. 可看出, 样品为表面光滑的立方块, 棱角分明 ( $2 \mu\text{m}$  左右). 图 3 为  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的 EDS 分析图谱, 样品中含有 Ca、Sn 和 O 3 种元素, 其中 Ca、Sn 的原子比约为 1:1, 与该物的化学计量比一致.

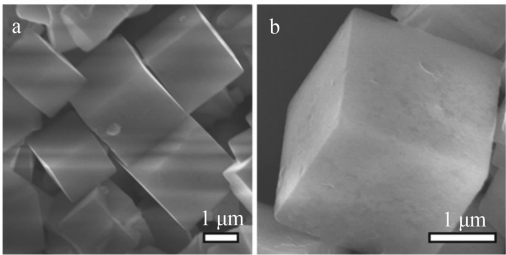


图 2  $\text{CaSnO}_3$  前驱体  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的低倍 (a)、高倍 (b) SEM 照片  
Fig. 2 Low-magnification (a) and high-magnification (b) SEM images of the precursor  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  of  $\text{CaSnO}_3$

3) DSC-TGA 分析

图 4 给出前驱体  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的热重和差热曲线. 可以看出, 在  $200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  出现一个失重 20% 的

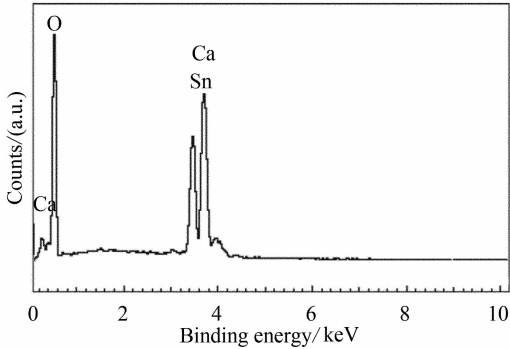


图 3  $\text{CaSnO}_3$  前驱体  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的 EDS 分析  
Fig. 3 EDS analysis for the precursor  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  of  $\text{CaSnO}_3$

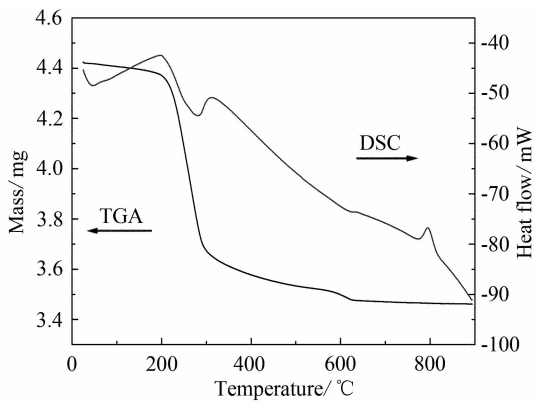


图 4  $\text{CaSnO}_3$   $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  的热重 ~ 差热曲线  
Fig. 4 DSC-TGA curves for the precursor  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  of  $\text{CaSnO}_3$

台阶, 对应于该样品失去了 3 个结晶水, 与  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  转变为  $\text{CaSnO}_3$  的理论失重值一致. 其差热曲线有 2 个能量变化峰,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  处吸热峰对应于前驱物的失水吸热, 而  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  处的放热峰, 则为新品相形成的放热.

## 2.2 前驱体 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 晶体生长的影响因素

1) 溶剂的影响

XRD 分析表明, 由水和乙醇溶剂以不同体积比 (4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, 0:1) 合成的  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , 除了纯乙醇溶剂合成的  $\text{CaSnO}_3$  含有少量  $\text{SnO}_2$  杂峰外, 其余样品均属结晶性良好的纯  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  晶体.

由不同比例的水/乙醇溶剂合成的  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  各样品之扫描电镜照片如图 5 所示. 可以看出, 样品的形貌明显随溶剂组成发生变化. 当水和乙醇比例为 4:1 时 (a), 样品形貌由纯水热合成的立方

块产物变为中间内凹的立方块. 随着乙醇含量增加,立方块内凹的程度加深,且棱角变得圆滑(b). 继之,内凹程度加大,导致  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  立方块坍塌,只剩下边和棱(c). 最后,当水和乙醇体积比为 2:3 时(d),样品变成八角叉状,个别较大颗粒呈现树枝状.

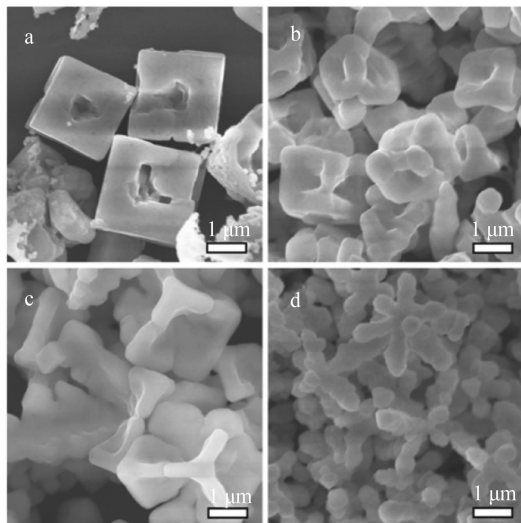


图 5 不同水/乙醇体积比合成的  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  晶体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  samples obtained with different volume ratios of  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a. 4:1; b. 3:2; c. 1:1; d. 2:3

以上晶体形貌的变化,其原因可能是在由纯水溶剂合成时,样品在水中的溶解度较大,因而界面的粗糙度小,生长速率慢,乃处于平衡态或近平衡态下生长,故可形成光滑晶面. 但如溶剂中加入乙醇,并且随着含量的增多,则因产物溶解度降低,界面粗糙度增大,使得生长速率加快,而容易形成枝晶,即在远离平衡条件下生长,属于受扩散控制的生长模式. 其于主干枝的界面上因微扰形成的凸出部分进入过冷区,形成次一级分枝,此时溶解度既不处于非平衡态又未远离平衡态,就形成了光滑晶面与枝晶中间态(向里凹的立方块).

## 2) 碱量的影响

实验表明,当锌离子、锡离子与氢氧根比由 1:1:6 降为 1:1:4 时,由于碱浓度低,而使锡离子发生水解反应,先生成无定形的  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,进而转化为  $\text{SnO}_2$ . 但如碱浓度增大,三者比例为 1:1:8 时,除生成  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  (按 1:1:6 计量)晶体,多余的  $\text{OH}^-$  会与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  结合形成少许杂质. 正因为如此,

碱浓度对形成纯  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  物相至关重要.

## 3) 紫外可见漫反射光谱

图 6 给出立方块状前驱体(溶剂为水)煅烧(800 °C, 6 h)后样品的紫外可见漫反射光谱图. 从图看出,煅烧后样品的带边吸收起始波长约为 303 nm,经过计算其禁带宽度约 4.1 eV. 此外,以煅烧后的内凹立方块(水:乙醇 = 3:2)和八角叉(水:乙醇 = 2:3)前驱体所得样品作固体紫外分析,也估算出相同的禁带宽度(4.1 eV),说明样品形貌对其禁带宽度没有影响.

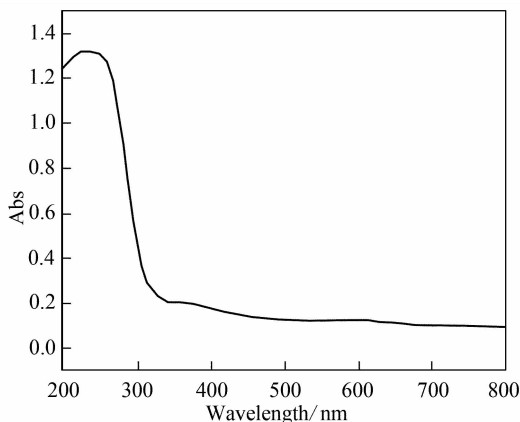


图 6 立方块  $\text{CaSnO}_3$  的紫外可见光谱

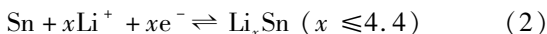
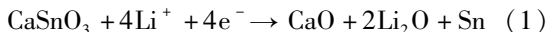
Fig. 6 UV-Vis spectrum of the  $\text{CaSnO}_3$  microcubes

## 2.3 $\text{CaSnO}_3$ 结构表征

图 7 示出立方块前驱体经煅烧(800 °C, 6 h)所得样品的 X 射线衍射图谱. 可以看到,该样品衍射峰与正交相  $\text{CaSnO}_3$  (标准图谱 PDF No. 01-077-1797)完全吻合,其空间群  $Pbnm$ ,晶格常数是  $a = 0.5532 \text{ nm}$ ,  $b = 0.5681 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7906 \text{ nm}$ . 没有检测到任何杂峰,说明煅烧后的样品是纯  $\text{CaSnO}_3$ .

## 2.4 电池性能

图 8 为  $\text{CaSnO}_3$  电极在电压区间 0.005 ~ 1 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), 30 mA/g 电流密度下的充放电曲线. 从图看出,电极首次放电容量达 916.1 mAh/g, 0.25 V 左右的放电曲线有一较长的放电平台,但第 2 次放电容量迅速下降,不可逆容量损失达 581.7 mAh/g. Courtney<sup>[13]</sup> 等认为,  $\text{CaSnO}_3$  被还原为金属锡及氧化锂的生成,是导致不可逆容量损失的主要原因.



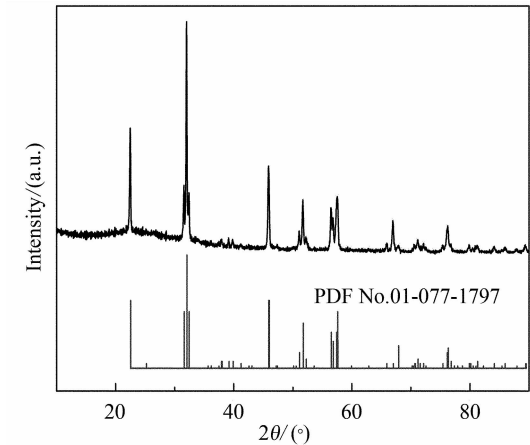


图7  $\text{CaSnO}_3$  的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of  $\text{CaSnO}_3$

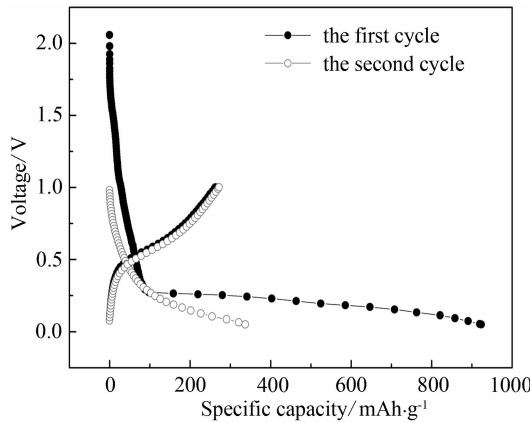


图8  $\text{CaSnO}_3$  电极充放电曲线(电流密度:30 mA/g)  
Fig. 8 Charge-discharge curves of the  $\text{CaSnO}_3$  at the current density of 30 mA/g

反应(2)是在无定型氧化锂的网状结构中发生的. 煅烧脱水的  $\text{CaSnO}_3$  电极必然产生更多孔隙,金属锡均匀地分布于网络间隙中,如此就可有效地调控锂的嵌、脱过程,抑制电极的体积膨胀与收缩以及金属锡的团聚,保持电极结构稳定,从而提高电极循环寿命.

图9是 $\text{CaSnO}_3$ 电极在0.005 ~ 1 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )电压区间的循环寿命曲线. 如图可见,经20周期充放电循环后,电极放电容量仍达326.1 mAh/g (充电容量319.4 mAh/g),与第2周期电极放电容量(334.4 mAh/g)相比,该电极放电容量保持率为97.5%,表现出良好的循环稳定性. 而锡理论容量为790 mAh/g,因此该材料还有较大的发展空间.

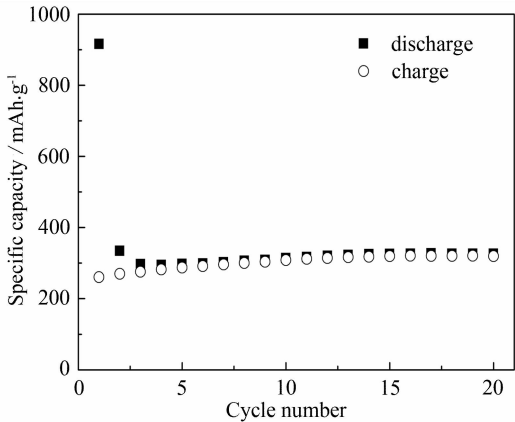


图9  $\text{CaSnO}_3$  电极循环寿命曲线  
Fig. 9 Cycle performance of the  $\text{CaSnO}_3$  electrode

### 3 小 结

由水热法合成的  $\text{CaSnO}_3$  前驱体  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , 调节溶剂中水和乙醇比例,即可有效地控制该前驱体生成的形貌,从立方块到内凹立方块乃至枝状结构变化,经高温煅烧,即得目标产物  $\text{CaSnO}_3$ . 该样品电极的比容量为334.4 mAh/g,经20周期充放电循环以后,放电容量保持率为97.5%.

### 参考文献(References):

[1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414 (6861): 359-367.

[2] Kamisah M M, Munirah H S, Mansor M S. Electrochemical impedance study of lithium-ion insertion into rice husk carbon [J]. Ionics, 2007, 13: 223-225.

[3] Wang G X, Yao J, Liu H K, et al. Electrochemical characteristics of tin-coated MCMB graphite as anode in lithium-ion cells [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50 (2/3): 517-522.

[4] Reddy C V G, Manorama S V, Rao V J, et al. Noble metal additive modulation of gas sensitivity of  $\text{BaSnO}_3$ , explained by a work function based model [J]. Thin Solid Films, 1999, 348 (1/2): 261-265.

[5] Cerda J, Arbiol J, Dezanneau G, et al. Perovskite-type  $\text{BaSnO}_3$  powders for high temperature gas sensor applications [J]. Sensors Actuators B-Chem, 2002, 84 (1): 21-25.

[6] Cheng H, Lu Z G. Synthesis and gas-sensing properties of  $\text{CaSnO}_3$  microcubes [J]. Solid State Sciences, 2008,

- 10(8):1042-1048.
- [7] Wang W J, Bi J H, Wu L, et al. Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst  $\text{CaSnO}_3$  with microcube morphology[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(3):186-189.
- [8] Zhang W F, Tang J W, Ye J H. Photoluminescence and photocatalytic properties of  $\text{SrSnO}_3$  perovskite [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 418(1/3):174-178.
- [9] Lu Z G, Chen L M, Tang Y G, et al. Preparation and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{MSnO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ) perovskite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387(1/2):L1-L4.
- [10] Sharma N, Shaju K M, Subba Rao G V, et al. Sol-gel derived nano-crystalline  $\text{CaSnO}_3$  as high capacity anode material for Li-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(12):947-952.
- [11] Azad A M, Shyan L L W, Pang T Y, et al. Microstructural evolution in  $\text{MSnO}_3$  ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique[J]. Ceramics International, 2000, 26(7):685-692.
- [12] Liu Z W, Liu Y L. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor  $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}$  [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(1):129-132.
- [13] Courtney I A, Dahn J R. Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composite[J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144(6):2045-2052.

## Preparation and Characterization of $\text{CaSnO}_3$ Anode Material for Lithium Ion Batteries

SUN Ran, LIU Zi-geng, JIANG Ya-qi \*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** In this study the precursor  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  was prepared via a hydrothermal process, and its composition, surface feature and phase-transition were characterized by XRD, SEM and DSC-TGA. The shapes of  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  crystals were effectively controlled by adjusting the volume ratio of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvents. Perovskite  $\text{CaSnO}_3$  could be obtained by calcination of  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . The reversible capacity of  $334.4\text{ mAh/g}$  with good cycling stability could be achieved with the  $\text{CaSnO}_3$  electrode.

**Key words:**  $\text{CaSnO}_3$ ; calcination; Li-ion battery