

文章编号:1004-1478(2011)01-0043-04

# SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料的合成与电化学性能

吴诗德, 魏伟, 李超

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

**摘要:**采用溶胶凝胶法制备了纳米 SiO<sub>2</sub> 微球,并在其表面包覆了一层 SnO<sub>2</sub>.用 X 射线衍射仪及透射电镜对其进行了晶相和形貌分析.结果显示:SnO<sub>2</sub> 被成功地包覆在 SiO<sub>2</sub> 表面,且包覆物保持了 SiO<sub>2</sub> 微球原有的分散性.将样品制备成锂离子电池负极材料,充放电测试表明:该种材料具有较好的电化学循环性能.与溶胶凝胶法制备的纯 SnO<sub>2</sub> 相比,尽管复合材料的首次充放电容量稍低,但经过 20 次循环后,复合材料的充放电容量分别高出 105.6% 和 80.7%,说明用该方法制备的复合材料具有较好的应用前景.

**关键词:**溶胶凝胶法;SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>;包覆;分散性;电化学循环性能

**中图分类号:**TM912.19

**文献标志码:**A

## Synthesis and electrochemical property of SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite

WU Shi-de, WEI Wei, LI Chao

(He'nan Province Key Lab. of Surface and Interface Sci., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Nano-SiO<sub>2</sub> microspheres were synthesized via sol-gel process, then SnO<sub>2</sub> particles was coated on. The prepared composite was characterized by X ray diffraction and transmission electron microscopy, results showed that SnO<sub>2</sub> was successfully coated on the surface of SiO<sub>2</sub>, and the composite still preserved the original good dispersion of SiO<sub>2</sub> microsphere. The composite was then used as lithium ion battery anode material and its electrochemical property was tested, date showed that the composite had an excellent cycle performance. Compared with the pure SnO<sub>2</sub>, although the composite has a little lower charge-discharge capacity at first cycle. However, after 20 cycles its charge-discharge capacity was 105.6% and 80.7% more than the former, respectively. So the composite prepared by this method has a good application foreground.

**Key words:** sol-gel process; SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>; coat; dispersion; electrochemical cycle performance

## 0 引言

自从 1997 年 I. Yoshio 等<sup>[1]</sup>在 Science 上发表商品锡氧化物可以作为锂离子电池负极材料的报道以来,锡基氧化物就因具有低插锂电势和高比容量

而受到人们的广泛关注,被认为是未来锂离子电池负极材料发展方向的典型代表.但是,锡氧化物材料在首次循环过程中,有很大的不可逆容量(超过 50%),且在锂离子嵌脱过程中,材料本身的体积膨胀会引起电极粉化或团聚,从而造成材料比容量衰

收稿日期:2010-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(20871107);河南省杰出青年科学基金项目(0612002700);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2009A150031)

作者简介:吴诗德(1979—),男,河南省开封市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为新型无机功能材料.

通信作者:李超(1968—),男,河南省长葛市人,郑州轻工业学院副教授,主要研究方向为功能材料及电池材料.

减,循环性能很快下降<sup>[1-6]</sup>。

目前,制备氧化锡薄膜、纳米颗粒以及纳米棒等的报道较多,如电化学合成法<sup>[7]</sup>、固相反应法<sup>[8]</sup>、共沉淀法<sup>[9]</sup>、模板法<sup>[10]</sup>、醇盐水解法<sup>[11]</sup>、水热法、溶剂热法<sup>[12]</sup>等,但多存在原材料价格昂贵、操作过程复杂、反应条件苛刻、做成的材料粒度不均且易团聚、作为锂离子电池负极材料时电化学性能较差等缺点。本文拟采用原材料便宜、操作简便的溶胶凝胶法合成包覆有 SnO<sub>2</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 微球,并将其用作锂离子电池负极材料,以期在一定程度上缓解 SnO<sub>2</sub> 的体积膨胀,减少 SnO<sub>2</sub> 粒子团聚,改善其电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

将柠檬酸与含 5 个结晶水的四氯化锡于去离子水中混合,使得柠檬酸和四氯化锡的浓度分别为 0.05 mol/L 和 0.1 mol/L。经氨水调节 pH = 1.5 ~ 2.0,磁力搅拌 4 h 左右后静置,分离凝胶,烘干并在马弗炉中以 600 °C 煅烧 2 h,自然冷却即得较为纯净的 SnO<sub>2</sub> 粉末。

以 0.1 mol/L 正硅酸乙酯 (TEOS) 为起始原料,在以乙醇为反应介质的体系中加入氨水,得白色溶胶,磁力搅拌 6 h 后静置过夜,分离凝胶,将凝胶烘干后再以 600 °C 煅烧,即得到 SiO<sub>2</sub> 微球。将 SiO<sub>2</sub> 微球洗涤后干燥,取 0.1 g 浸入十二烷基硫酸钠 (SDS) 水溶液中,待 SiO<sub>2</sub> 表面形成一层致密的 SDS 后取出,干燥后浸在 50 mL 的上述方法制备的含锡溶胶中(相当于  $m(\text{SiO}_2):m(\text{SnO}_2) = 1:7.5$ ),进行搅拌及回流处理,分离凝胶,并用去离子水多次洗涤除去氯离子,干燥。将干燥后的产品经 600 °C 煅烧后即得到目标产物。

以上所用试剂均为分析纯。

### 1.2 样品的表征及电化学性能测试

样品分别用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪 (Cu-K $\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ , 管电压 40 kV, 扫描范围 10° ~ 80°) 和 FEI TECNALG2 型透射电镜进行表征。

按  $m(\text{样品}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{PVDF}) = 80:10:10$  混合均匀,并加入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶液调成浆状涂于铜箔上面,110 °C 烘烤 10 h 后在 10 MPa 下压片作为工作电极,以金属锂片作为对电极,美国产 cellogard2400 为隔膜,1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的 PC + DEC (PC 为碳酸丙烯酯,DEC 为碳酸二乙酯,

V(PC):V(DEC) = 1:1 为电解液,在充满氩气的手套箱(平均湿度 < 5%)里组装成两电极体系模拟电池。充放电性能测试在 CT2001A 型 LAND 电池测试系统上进行(室温 25 °C),截止电压为 0 ~ 1.5 V,电流 150 mA/g。循环伏安、交流阻抗测试在上海辰华 CHI660b 电化学工作站进行,循环伏安扫速 0.1 mV/s,电压范围 0 ~ 1.5 V,交流阻抗频率范围为 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>5</sup> Hz,信号幅度为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

SiO<sub>2</sub> 微球及包覆物的透射电镜图见图 1。

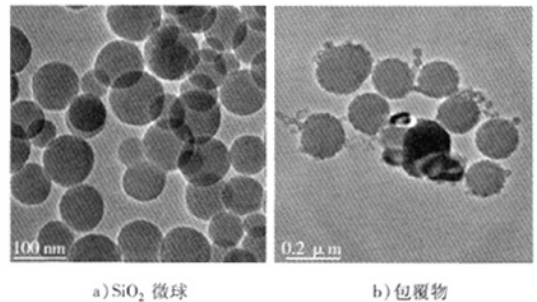


图 1 SiO<sub>2</sub> 微球及包覆物的透射电镜图

由图 1a) 可以看出: SiO<sub>2</sub> 为球形颗粒,分散性好,大小均匀,粒径在 50 ~ 100 nm 之间。由图 1b) 可以看出: SnO<sub>2</sub> 已成功地包覆在硅球表面,颗粒依然具有较好的分散性,且大小均匀,比 SiO<sub>2</sub> 微球粒径有所增大,在 0.1 ~ 0.2 μm 之间。

在包覆层的形成过程中,首先是通过固-液界面间的化学吸附作用,使表面活性剂与 SiO<sub>2</sub> 表面的羟基发生自动、连续的作用,将十二烷基硫酸钠组装在 SiO<sub>2</sub> 球的表面,形成紧密的、二维有序的自组装有机单分子膜,这层膜提供一个带负电的光滑表面。正是利用十二烷基硫酸钠中 OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基团的负电性,使其可以吸附溶解溶胶 (pH < 2) 中的 Sn<sup>4+</sup>,从而在 SiO<sub>2</sub> 表面沉积 SnO<sub>2</sub>,经 600 °C 高温煅烧处理后除去十二烷基硫酸钠等有机成分,最终得到包覆有 SnO<sub>2</sub> 颗粒的 SiO<sub>2</sub> 微球<sup>[3]</sup>。

### 2.2 X 射线衍射分析

图 2 为纯 SiO<sub>2</sub> 以及 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图谱。可以看出: 600 °C 煅烧条件下的 SiO<sub>2</sub> 是无定形结构。通过与标准衍射数据的比较,包覆物谱图中没有 SiO<sub>2</sub> 的衍射峰出现,只显示了一系列金红石

结构 SnO<sub>2</sub> 的晶化峰,它们都很好地对应于标准卡片 PDF41—1445,且衍射峰位没有发生移动.这说明 SiO<sub>2</sub> 仍然以无定形态存在于复合颗粒中,而 SnO<sub>2</sub> 则以单相金红石结构存在.

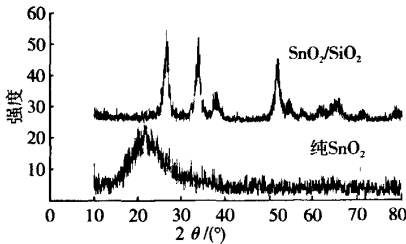


图2 SiO<sub>2</sub> 微球及 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射图谱

### 2.3 充放电性能测试

图3为 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的首次充放电曲线. 锂离子的嵌入为放电,脱出为充电.

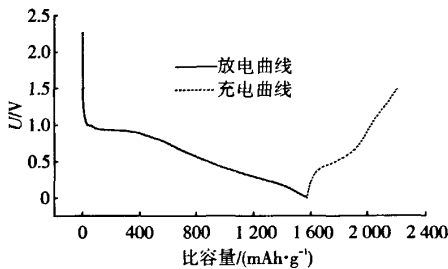


图3 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的首次充放电曲线

由图3可以看出:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的首次放电在 0.9 V 附近,出现的平台对应的是 Li<sub>2</sub>O 和金属 Sn 的生成,在第2次放电曲线上观察到这一平台已消失,可见这一反应是不可逆的.0.5 V 以下的平台对应的是锂锡合金的生成,充电曲线上有相应的脱锂平台与之对应.充放电曲线上没有出现新的电压平台,并与文献[2]中纯 SnO<sub>2</sub> 首次充放电曲线各个电压平台一致.

图4为纯 SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的前 20 次充放电比容量图.

由图4可以看出:纯 SnO<sub>2</sub> 的首次充放电比容量分别为 748.9 mAh/g 和 2 043.1 mAh/g,而 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的首次充放电比容量分别为 629.7 mAh/g 和 1 576.5 mAh/g,纯 SnO<sub>2</sub> 的首次充放电比容量分别比 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 高出 18.9% 和 29.6%;在经过 20 次循环后,纯 SnO<sub>2</sub> 的充放电比容量分别为 138.3 mAh/g 和 170.6 mAh/g,而 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的充放

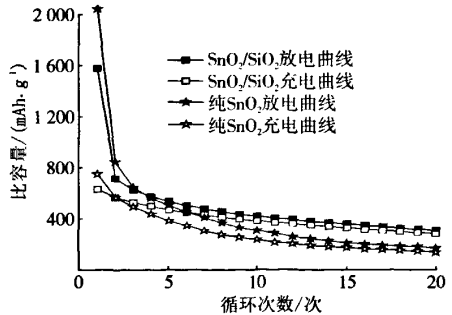


图4 纯 SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的前 20 次充放电比容量图

电比容量分别为 284.4 mAh/g 和 308.3 mAh/g, SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的第 20 次充放电比容量分别比纯 SnO<sub>2</sub> 高出 105.6% 和 80.7%.事实上,从第2次起,SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的充电比容量就已经超过纯 SnO<sub>2</sub>,从第3次起,放电比容量也已超过纯 SnO<sub>2</sub>.

图5为纯 SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 在第 10 次放电状态下的交流阻抗图谱.

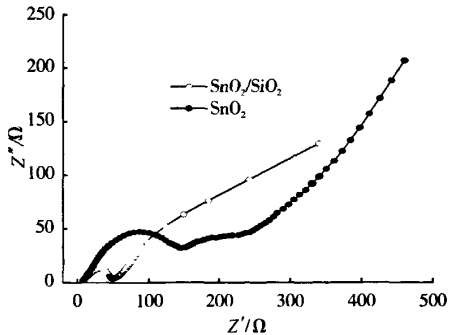


图5 纯 SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 交流阻抗图谱

由图5可以看出:图中的2条曲线均由1个明显的半圆、1个不明显的半圆和1条斜线构成.结合文献[4]可知:高频区半圆为电解液与电极间的电化学反应电阻;中频区半圆是由充放电过程中形成的固体电解质膜(SEI膜)引起的;低频区斜线代表 Warburg 阻抗,即锂离子从活性物质扩散而引起的.纯 SnO<sub>2</sub> 的阻抗远大于 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>,推测可能的原因是:在充放电过程中,纯 SnO<sub>2</sub> 活性物质结构发生了剧烈的变化,活性物质发生了团聚、脱落,金属 Sn 的聚集成簇降低了粒子间的电接触,使电极的电阻增大;而 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的阻抗则小得多,推测其电极相对比较稳定,活性物质结构没有发生太大变化.循环结束后,剥离电池,取出极片,发现纯 SnO<sub>2</sub> 的极片粉

化严重,活性物质脱落,而  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  极片较为完好。

图6为  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  第3—5周的循环伏安曲线。

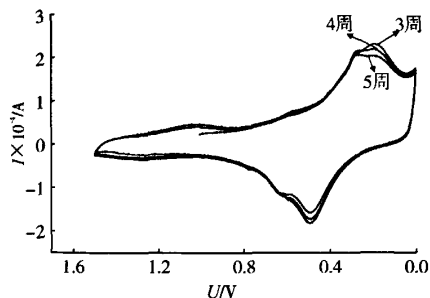


图6  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  的第3—5周循环伏安曲线

由图6可以看出:在所有的循环中,阴极扫描时在  $0.1 \sim 0.3 \text{ V}$  之间和阳极扫描时在  $0.5 \sim 0.7 \text{ V}$  之间出现的可逆氧化还原电对是金属锡颗粒与锂发生合金化与去合金化反应的结果,并没有其他氧化还原峰的出现,结合材料的首次充放电曲线图,笔者推测:材料中的  $\text{SiO}_2$  并没有参与电化学反应,所以  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  中  $\text{SnO}_2$  的实际容量还要高一些。另外,图中3周的循环伏安曲线重合得较好,氧化峰和还原峰围成的面积大致相等,反映了材料有较好的电化学可逆性。至于  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  的电化学性能远优于纯  $\text{SnO}_2$ , 分析后认为主要有以下原因: 1) TEM图显示  $\text{SiO}_2$  球是具有良好分散性的微球,  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  的活性物质  $\text{SnO}_2$  包覆在  $\text{SiO}_2$  球表面,良好的分散性可以留出足够的空间,以缓解因锂离子嵌入和脱嵌所造成的  $\text{SnO}_2$  体积膨胀,所以在经过多次循环后,不会出现集流体表面活性物质粉化、脱落的现象。2) 由于  $\text{SiO}_2$  微球本身不能脱嵌锂,将它嵌入到负极材料中,也可以起到缓冲作用,防止锡颗粒团聚<sup>[5]</sup>。3) 由于  $\text{SiO}_2$  表面羟基带有负电荷,可以传递到  $\text{SnO}_2$  粒子上面,故能够在一定程度上抑制  $\text{SnO}_2$  粒子的团聚<sup>[6]</sup>。

### 3 结论

采用溶胶凝胶法合成了具有良好分散性的锂离子电池负极材料  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  复合物。经电化学测试表明,复合物的循环性能明显优于溶胶凝胶法合成的纯净的  $\text{SnO}_2$ , 尽管首次充放电容量低于后者,但经过20次循环后,充放电容量分别高出后者105.6%和80.7%。这主要是由于复合物中  $\text{SiO}_2$  微

球的作用,它缓解了  $\text{SnO}_2$  在充放电过程中巨大的体积膨胀,减少了  $\text{SnO}_2$  粒子间的团聚。

### 参考文献:

- [1] Yoshio I, Tadahiko K. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion storage material [J]. *Sci*, 1997, 27(6): 1395.
- [2] Ma Mingyou, He Zeqiang, Xiao Zhuobing. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{SnO}_2$ -CuO nanocomposite powders [J]. *Trans Nonferrous Met S China*, 2006, 16: 791.
- [3] Shin H, Collins R J, De Guire M R, et al. Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2$  thin films on organic self-assembled monolayers: part I film formation from aqueous solutions [J]. *M R J Mater Res*, 1995, 10: 692.
- [4] Aurbach D, En-Eli Y, Chusid O, et al. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li-carbon intercalation anodes for rechargeable "rocking chair" type batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(3): 603.
- [5] Courtney I, Mckinnon W R, Dahn J R. On the aggregation of tin in  $\text{SnO}$  composite glasses caused by the reversible reaction with lithium [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(1): 59.
- [6] 廖立勇, 单志强, 宋承鹏, 等.  $\text{SnO}_2$ /高岭土复合材料作为锂离子负极材料的研究 [J]. *功能材料*, 2006, 12(37): 1920.
- [7] Dierstein A, Natter H, Meyer F, et al. Electrochemical deposition under oxidizing conditions (EDOC): a new synthesis for nanocrystalline metal oxides [J]. *Scr Mater*, 2001, 44: 2209.
- [8] Li F, Yu X, Pan H, et al. One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles [J]. *Solid State Sci*, 2000(2): 767.
- [9] Wang Y, Ma C, Sun X, et al. Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method [J]. *Inorg Chem Com*, 2002(5): 751.
- [10] Li N C, Martin C R, Scrosati B. A high-rate, high-capacity, nanostructured tin oxide electrode [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000(3): 316.
- [11] Dyaz-Flores L L, Ramirez-Bon R, Mendoza-Galvan A, et al. Impedance spectroscopy studies on  $\text{SnO}_2$  films prepared by the sol-gel process [J]. *J of Phy and Chem of Solids*, 2003, 64: 1037.
- [12] Marko Rozman, Miha Drogenik. Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites [J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(9): 2449.