

锂离子电池负极材料 SnO_2 的研究进展

赵铭姝*, 汪 飞, 尧 刚, 许敏炜, 宋晓平

(西安交通大学 理学院 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:概述了锂离子电池 SnO_2 负极材料的研究现状,总结了 SnO_2 的制备方法、电化学性能和容量保持的原因,文献表明通过制备纳米结构的 SnO_2 负极材料和碳包覆 SnO_2 复合材料的方法可以提高其循环性能。

关键词:锂离子电池;负极材料; SnO_2 ;纳米结构;碳包覆

中图分类号: TM 912.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-087 X(2011)10-1296-03

Research progress of SnO_2 anode materials for Li-ion batteries

ZHAO Ming-shu*, WANG Fei, YAO Gang, XU Min-wei, SONG Xiao-ping

(MOE Key Laboratory for Non Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shanxi 710049, China)

Abstract: The research situations of SnO_2 anode materials for Li-ion batteries were summarized. The preparations, performance and the reason for SnO_2 capacity retention were introduced; the literature showed that the nanostructure SnO_2 materials and carbon-coated SnO_2 nano-composites can improve its cycling performance.

Key words: Li-ion batteries; anode materials; SnO_2 ; nanostructure; carbon-coated

锂离子电池以其高比能量、高电压、长寿命、无记忆效应、自放电小等特性,迅速在移动通讯设备、便携式电子设备、电动汽车等领域得到了广泛的应用,已经成为现代和未来重要的新能源之一^[1]。

负极材料是决定锂离子电池综合性能优劣的关键因素之一。目前,商业化石墨负极材料存在的主要问题是:理论容量低(约为 372 mAh/g)、安全性能较差等,已不能满足高容量、高安全锂离子电池的需求。因此,探索其它可替代的高容量、高安全性负极材料,已成为国际上研究的热点之一。其中, SnO_2 因为具有高的理论比容量 (790 mAh/g)^[2] 而备受研究者的关注。但 SnO_2 存在的主要问题是循环过程中伴随着巨大的体积变化,材料容易粉化、失效,循环性能较差。为进一步提高其循环性能,目前最有效的方法主要有:(1)制备各种具有疏松结构的纳米材料;(2)制备 SnO_2/C 复合材料。

本文将重点阐述目前国内外研究人员通过这两种方法制备的 SnO_2 负极材料的微观结构及其电化学性能。

1 纳米结构对性能的影响

1.1 零维纳米结构

C. Kim 等^[3]通过水热法在不同温度下制得不同尺寸的 SnO_2 纳米颗粒,随着温度的升高,颗粒尺寸越来越大。当温度

为 110 ℃ 时制得了 3 nm 的 SnO_2 ,在 0~1.2 V 循环时,首次充电比容量为 740 mAh/g,60 个循环后容量几乎没有衰减,展现了比另外两个尺寸(4 nm 和 8 nm)的 SnO_2 颗粒更好的电化学性能,这是因为 3 nm 的 SnO_2 颗粒在循环过程中,Sn 颗粒没有团聚从而经历了可逆的体积变化。

1.2 一维纳米结构

P. Meduri 等^[4]通过化学气相沉积法制备了 Sn 纳米颗粒均匀分布在 SnO_2 纳米线上,其具有很好的可逆容量和循环性能,在 0~2.2 V 循环时,100 次循环后可逆比容量仍超过 800 mAh/g,如此优良的电化学性能主要原因是: SnO_2 纳米线上的 Sn 颗粒间的空间有利于体积膨胀;Sn 颗粒的比表面积高有利于 Li 合金化;Sn 与 Li_2O 存在可逆反应。

Min. S. Park 等^[5]通过溶胶凝胶法和热蒸镀法分别制备了 SnO_2 纳米管、纳米线、纳米粉末,并对它们的电化学性能进行比较后得到: SnO_2 纳米线的首次放电比容量为 2 137 mAh/g, SnO_2 纳米管的首次放电比容量为 2 304 mAh/g, SnO_2 纳米粉末的首次放电比容量为 1 850 mAh/g;50 次循环后它们的可逆容量大约依次为 230、210、90 mAh/g。这些结果证明 SnO_2 纳米材料的电化学性能与它们的形貌特征息息相关:比表面积大主要有利于 Li^+ 的存储;单晶结构更能保持材料的电导性和增强 Li^+ 的传输能力;多孔结构有利于缓解体积变化。

1.3 三维纳米结构

D. Deng 等^[6]通过水热法制备了空心核壳结构的 SnO_2 球,在 0.005~2 V 循环时,首次放电比容量达到 2 358 mAh/g,30 次循环后其可逆比容量仍几乎可达到其理论比容

收稿日期: 2011-03-17

基金项目: 陕西省自然科学基金(2010JM6018);西安-应用材料创新基金项目(XA-AM-2008-16);西安交通大学交叉项目(0109-08140020)。

作者简介:赵铭姝(1973—),女,辽宁省人,副教授,主要研究方向为新型功能材料。

联系人:赵铭姝

量,其原因主要在于这种空心核壳结构的材料可以储存大量的 Li^+ 。

C. Wang 等^[7]通过水热法制备了新型花状的 SnO_2 纳米片,在 0.1 C 的倍率下,0.005~3 V 循环 20 次以上,仍有 559 mAh/g 的可逆比容量,这源于花状 SnO_2 结构较大的比表面积和孔隙度。

R. Yang 等^[8]通过水热法制备了纳米片并自组装 3 维花状 SnO_2 结构,在 0.005~1.5 V 循环,30 次循环后能获得 670 mAh/g 的可逆容量,第 2 个循环后每个循环容量平均只降低 0.95%。这种纳米片提供了较大的电解液/电极的接触面积和快速的离子电子传输,而且这种特殊的疏松结构可以缓解 Li 嵌入过程中巨大的体积变化,这些都有助于电化学性能的提高。

Y. Yu 等^[9]通过静电热喷镀法制备了无定形 SnO_2 薄膜,在 0.01~3 V 循环时,100 次以后可逆比容量仍超过 689 mAh/g;即使在 10 C 的高倍率下,也能获得 362 mAh/g 的稳定可逆比容量。其优良的电化学性能主要是由于三维多孔结构给体积变化提供了缓冲层,而且泡沫状的基底增大了电极与电解液的接触面积。

2 碳源对性能的影响

2.1 葡萄糖

X. W. Lou 等^[10]通过水热法制备了 SnO_2/C 复合双壳空心球,在 0.005~2 V 循环,电流密度为 100 mA/g 时,50 次循环后能获得 473 mAh/g 的可逆比容量,引入的碳网既可以缓解巨大的体积变化,又可以增加电子导电性。

X. W. Lou 等^[11]通过模板法和水热法制备了同轴的 $\text{SnO}_2@$ Carbon 空心纳米球,以 0.8 C 的倍率在 0.005~2 V 充放电,100 次循环后,其可逆比容量仍保存在 460 mAh/g,而且其倍率特性也较好,该结构结合了空心结构和碳包覆两者的优点。

J. Liu 等^[12]通过两步水热法制备了紧密型核壳结构的 SnO_2/C 复合材料,首次循环过程中,充电比容量为 1 331 mAh/g,放电比容量为 890 mAh/g,容量损失 33%;在 0~2 V 循环时,50 次以后可逆比容量仍超过 640 mAh/g;即使在 5 A/g 的高电流密度下,也能获得 495 mAh/g 的稳定可逆比容量。这种碳核可以阻止由于充放电过程中体积变化而引起的 SnO_2 壳坍塌,它还是良好的电导体,且 SnO_2 纳米颗粒能够缩短 Li 的传输距离。

2.2 苹果酸

M. S. Park 等^[13]通过热蒸发和热分解法制备了碳包覆 SnO_2 粉末,以 100 mA/g 的电流密度在 0.05~1.5 V 循环时,充放电首次不可逆比容量仅为 732 mAh/g,30 次循环后,可逆比容量仍大于 400 mAh/g。这种热分解得到的无定形碳可以缓解体积变化和保持活性材料之间的电接触。

B. Liu 等^[14]通过熔盐法制备了超细多孔的 SnO_2/C 纳米复合材料,在 0.05~1.5 V 循环时,首次库仑效率达到 70.6%,100 次以后可逆比容量为 449.7 mAh/g,其良好的电化学性是因为材料的多孔结构和引入的 C 成分。

2.3 石墨

S. M. Paek 等^[15]通过化学合成法制备了 SnO_2 /石墨纳米多孔电极材料,在 0.05~2 V 循环时,30 次循环后其可逆比容量仍可达到 570 mAh/g。这种被石墨纳米片包围的 SnO_2 纳米颗粒可以限制其巨大的体积变化,引入的石墨不仅可以储存 Li,而且可以增大电子导电性。

2.4 碳纳米管

H. X. Zhang 等^[16]成功地制备了 SnO_2 纳米颗粒均匀分散在碳纳米管上,以 0.1 C 的倍率在 0.01~3 V 循环时,首次充电比容量高达 851 mAh/g;48 次以后可逆比容量已经达到 1 004 mAh/g。其优良的电化学性能主要是因为导电的网状碳纳米管多孔结构和 SnO_2 纳米颗粒的均匀分布。

G. D. Du 等^[17]通过水热法制备了 SnO_2 /多层碳纳米管复合材料,在 0.01~3 V 循环 100 次以上,仍有 402 mAh/g 的可逆比容量,它的倍率特性也较好,主要是由于纳米级的活性材料,而且碳纳米管可抑制 SnO_2 的团聚。

3 结论

SnO_2 作为锂离子电池负极材料,具有较大的应用潜力。 SnO_2 负极材料要商业化,必须在能发挥其高理论比容量的前提下,提高其循环性能。通过改变制备方法,得到纳米级和碳包覆负极材料是未来研究的方向之一,若能解决 SnO_2 由于锂脱嵌引起的体积变化而导致的电极崩塌粉化现象,它将成为短期内实现商业化的负极材料之一。

参考文献:

- [1] TARASEON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414: 359-367.
- [2] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv Mater, 1998, 10(10): 725-763.
- [3] KIM C, NOH M, CHOI M, et al. Critical size of a nano SnO_2 electrode for Li-secondary battery [J]. Chem Mater, 2005, 17(12): 3297-3301.
- [4] MEDURI P, PENDYALA C, KUMAR V, et al. Hybrid Tin oxide nanowires as stable and high capacity anodes for Li-ion batteries [J]. Nano Letters, 2009, 9(2): 612-616.
- [5] PARK M S, KANG Y K, WANG G X, et al. The effect of morphological modification on the electro-chemical properties of SnO_2 nanomaterials [J]. Adv Funct Mater, 2008, 18(3): 455-461.
- [6] DENG D, LEE J Y. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO_2 nanoparticle aggregates for high capacity Li^+ ion storage [J]. Chem Mater, 2008, 20(5): 1841-1846.
- [7] WANG C, ZHOU Y, GE M Y, et al. Large-scale synthesis of SnO_2 nanosheets with high lithium storage capacity [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(1): 46-47.
- [8] YANG R, GU Y G, LI Y Q, et al. Self-assembled 3-D flower-shaped SnO_2 nanostructures with improved electrochemical performance for lithium storage [J]. Acta Materialia, 2010, 58(3): 866-874.
- [9] YUA Y, GU L, DHANABALAN A, et al. Three-dimensional porous amorphous SnO_2 thin films as anodes for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7227-7230.
- [10] LOU X W, DENG D, LEE J Y, et al. Preparation of SnO_2 /carbon

- composite hollow spheres and their lithium storage properties [J]. Chem Mater, 2008, 20(20): 6562-6566.
- [11] LOU X W, LI C M, ARCHER L A. Designed synthesis of coaxial SnO_2 @carbon hollow nanospheres for highly reversible lithium storage [J]. Adv Mater, 2009, 21(24): 2536-2539.
- [12] LIU J, LI W, MANTHIRAM A. Dense core-shell structured SnO_2 /C composites as high performance anodes for lithium ion batteries [J]. Chem Commun, 2010, 46: 1437-1439.
- [13] PARK M S, KANG Y M, KIM J H, et al. Effects of low-temperature carbon encapsulation on the electrochemical performance of SnO_2 nanopowders [J]. Carbon, 2008, 46(1): 35-40.
- [14] LIU B, GUO Z P, DU G D, et al. In situ synthesis of ultra-fine, porous, tin oxide-carbon nano composites via a molten salt method for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2010, 195(16): 5382-5386.
- [15] PAEK S M, YOO E, HONMA I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure [J]. Nano Lett, 2009, 9(1): 72-75.
- [16] ZHANG H X, FENG C, ZHAI Y C, et al. Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO_2 nanoparticles: A novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries [J]. Adv Mater, 2009, 21(22): 2299-2304.
- [17] DU G D, ZHONG C, ZHANG P, et al. Tin dioxide/carbon nanotube composites with high uniform SnO_2 loading as anode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(7): 2582-2586.

(上接第 1274 页)

$\Phi=43.2^\circ$ 时, LVS 的 A 相相电压、变压器原边电流、三相电感电流的实验波形。由图 10 可见, 高压侧和低压侧对应开关管上的驱动实现了移相控制, 变压器高压侧 V_{ap} 为阶梯波, 峰值在 16 V 左右, 最终负载上也可以得到比较平直的 254 V 电压。电路很好地实现了大变比变压功能, 且波形也与仿真结果相吻合。

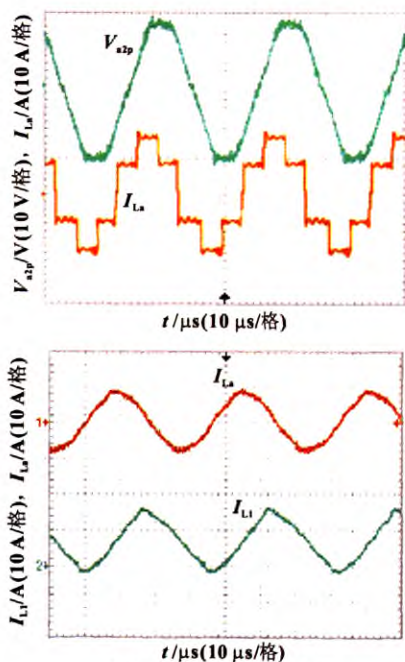


图 10 变换器主要波形

4.2 通讯测试

分别针对串口/USB 通信、CAN 总线通信、TCP 通信进行

测试, 方法如下: 在串口/USB 通信测试中, 利用上位机软件通过串口连续发送字符串, 令 DSP 返回应答字符串。在 CAN 总线通信测试中, 利用总线上其他节点发送不同标示符的标准帧数据到 DSP CAN 模块的不同邮箱, 令 DSP 按邮箱号返回应答数据。在 TCP 通信测试中, 利用 PC 机 Ping DSP 的 IP 地址, 检测连接状态和返回时间。测试结果显示, 通过不同的通讯接口, 变换器能与不同控制端可靠连接并双向通信。

5 结论

本文介绍了一种智能三相双向 DC/DC 变换器的设计, 着重介绍了监控系统各类接口包括串口/USB 通信接口、CAN 总线接口、Internet/局域网通信接口和键盘显示接口等的设计, 同时介绍了监控规则、DSP 控制器的程序框架和上位机监控软件界面的设计。试验结果显示变换器能够通过移相控制实现功率变换, 同时可以通过不同的通讯接口与多种监控端双向通信, 实现上位机主从式监控、CAN 总线式分布监控和基于网络的远程遥控。

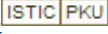
参考文献:

- [1] 马桐, 瞿文龙, 刘圆圆. 一种新型双向软开关 DC/DC 变换器及其软开关条件[J]. 电工技术学报, 2006, 21(7): 15-19
- [2] 高金萍, 黄声华, 庞挺, 等. 新型双向 DC/DC 变换器[J]. 电力电子技术, 2008, 42(10): 34-36.
- [3] 侯永涛, 王殿魁. 电源监控系统对智能电源设备基本要求的探讨[J]. 邮电设计技术, 1999(7): 25-27.
- [4] 刘关德, 余学飞. 基于 SPI 总线和 W5100 的医疗仪器网络接口设计[J]. 生物医学工程研究, 2008, 27(3): 201-204
- [5] 许俊超, 宋爱国. 基于 Measurement Studio 的人体平衡功能测试分析软件设计[J]. 测控技术, 2009, 28(4): 73-76.

锂离子电池负极材料SnO₂的研究进展

作者: [赵铭姝](#), [汪飞](#), [尧刚](#), [许敏炜](#), [宋晓平](#), [ZHAO Ming-shu](#), [WANG Fei](#), [YAO Gang](#), [XU Min-wei](#),
[SONG Xiao-ping](#)

作者单位: [西安交通大学理学院物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西西安, 710049](#)

刊名: [电源技术](#) 

英文刊名: [Chinese Journal of Power Sources](#)

年, 卷(期): 2011, 35(10)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dianyjs201110035.aspx