

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520111151529

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锡基/石墨烯复合材料作为锂离子电池负极
材料的研究

Research on Sn-based/GNS Composites as Anode Materials
for Lithium Ion Batteries

陈彬彬

指导教师姓名: 郑明森 副教授

董金峰 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

锡基材料 (SnO_2 、锡钴合金等) 作为一类很有应用前景的负极材料, 具有质量比容量和体积比容量大的优点。但是锡基材料在充放电过程中材料的体积膨胀严重($>300\%$), 从而导致容量急剧衰减。本课题通过锡基材料的纳米化, 以及与石墨烯 (GNS) 材料复合的方法, 改善其电化学性能。主要内容及结果如下:

1、采用溶剂热回流法制备 SnO_2 /石墨烯 (GNS) 复合材料。该法可以有效抑制石墨烯的团聚, 从而得到 SnO_2 分散性较好的复合材料。以水为溶剂制备的材料具有较优异的电化学性能, 在 10A/g 的电流密度下, 放电比容量仍有 124mAh/g ; 在 0.5A/g 电流密度下, 100 次和 200 次循环后放电比容量分别为 1020mAh/g 、 751mAh/g , 保持率为 96.5% 、 71.1% 。

2、采用改进溶剂热合成法制备 SnO_2 /GNS 复合材料。该法得到夹层型的复合材料, $5\sim 8\text{nm}$ 大小的 SnO_2 纳米颗粒均匀分散在石墨烯的层层间。该法制备的复合材料的电化学性能更佳, 采用水为溶剂制备的材料在 10A/g 的电流密度下, 比容量为 554mAh/g ; 在 0.5A/g 电流密度下, 100 圈循环后容量为 1051mAh/g , 保持率为 90.6% , 200 次循环后为 951mAh/g , 保持率为 82.0% 。

3、采用改进水热法制备出分散均匀的“夹层型” CoSn_2 /GNS 复合材料。从还原石墨烯出发制备的材料在 0.2A/g 电流密度下, 50 次循环后放电比容量为 293mAh/g , 保持率为 50.1% ; 从氧化石墨烯出发制备的材料 50 次循环后, 放电比容量为 397mAh/g , 保持率为 92.5% 。

关键词: 锡基/石墨烯复合材料 溶剂热法 锂离子电池 钠离子电池 电化学性能

Abstract

Sn-based materials (such as SnO₂, tin alloy) is considered as a promising anode materials for lithium ion batteries because of its relatively high theoretical capacity, high lithium packing density. However, Sn-based anodes endure severe volume change (>300%), showed poor cycle performance. This work focuses on minimizing the particle size of SnO₂, fabricating SnO₂/graphene nanocomposites to get a well dispersed nano-sized SnO₂/GNS structure, and consequently improved the cyclic performance. The main results and contents are as follows:

1. Through solvothermal refluxing method, we obtained well dispersed SnO₂/GNS nanocomposites, which improved the rate and the cyclic performance. In the solvent of H₂O, the composite exhibited the capacity of 123mAh/g at 10A/g. The discharge capacities at current densities of 0.5 A/g are 1020 and 751 mAh/g after 100cycles and 200 cycles. Its capacity retains 96.5% and 71.1% after 100cycles and 200 cycles in comparison with that at the 1st cycle.

2. Nano-sized SnO₂/GNS materials are synthesized via modified solvothermal method. The SnO₂ nanoparticles in the SnO₂/GNS composites are about 5~8 nm, and well dispersed on the layers of GNS. The composites showed a better rate performance and higher cyclic stability. In the solvent of H₂O, the composite exhibited the capacity of 554mAh/g at 10A/g. The discharge capacities at current densities of 0.5 A/g are 1051 and 951 mAh/g after 100cycles and 200 cycles. Its capacity retains 90.6% and 82.0% after 100cycles and 200 cycles compared with the 1st cycle.

3. CoSn₂/GNS materials were synthesized via modified solvothermal method. The discharge capacity of the composite from reduced graphene at 0.2 A/g is 293 mAh/g after 50 cycles, retained 50.1% in comparison with that at the 1st cycle. While the composite synthesised from graphene oxide exhibited the capacity of 397 mAh/g at 0.2 A/g after 100 cycles, retained 92.5%.

Keywords: Tin-based/graphene nanocomposite; hydrothermal method; lithium-ion batteries; sodium-ion batteries; electrochemical performance.

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

摘要	I
Abstract	III
目录	V
Table of Content	VIII
第一章绪论	1
1.1 锂离子电池简介	2
1.1.1 锂离子电池的发展简史	2
1.1.2 锂离子电池的工作原理及特点	5
1.1.3 锂离子电池负极材料的研究进展	6
1.2 钠离子电池简介	11
1.2.1 钠离子电池发展史	11
1.2.2 钠离子电池负极材料的研究进展	13
1.3 锡基负极材料	14
1.3.1 锡基材料的电化学机理和存在的主要问题	14
1.3.2 解决锡基材料存在问题的主要方法	15
1.4 本课题的研究目的和主要内容	17
参考文献	18
第二章实验仪器和方法	29
2.1 实验试剂材料	29
2.2 材料的表征测试方法及技术	29
2.2.1 热分析技术 (TG)	29
2.2.2 X-射线衍射技术 (XRD)	30
2.2.3 氮气吸脱附测试 (BET)	32
2.2.4 扫描电子显微镜 (SEM)	33

2.2.5 透射电子显微镜 (TEM)	34
2.2.6 X 射线光电子能谱 (XPS)	35
2.2.7 拉曼光谱 (Raman)	37
2.3 材料的电化学测试方法及技术.....	38
2.3.1 扣式电池材料的前处理.....	38
2.3.2 电极的制备.....	38
2.3.3 扣式电池的组装.....	39
2.3.4 恒流充放电测试.....	39
2.3.5 循环伏安测试.....	40
2.3.6 电化学阻抗测试.....	41
参考文献.....	43
第三章 SnO₂/石墨烯复合材料的制备及其电化学性能研究.....	44
3.1 溶剂热回流法制备 SnO₂/石墨烯复合材料及其电化学性能研究.....	45
3.1.1 材料的合成.....	45
3.1.2 材料的表征.....	46
3.1.3 材料的电化学性能测试.....	50
3.2 溶剂热法制备 SnO₂/石墨烯复合材料及其电化学性能研究.....	53
3.2.1 材料的合成.....	53
3.2.2 材料的表征.....	53
3.2.3 材料的电化学性能.....	57
3.3 探究改进的水热法反应条件对 SnO₂/GNS 复合材料的电化学性能影响..	60
3.3.1 将改进水热法得到的 SnO₂/GNS 材料与商品 SnO₂ 进行对比.....	60
3.3.2 表面活性剂对复合材料的影响.....	62
3.3.3 搅拌对复合材料的影响.....	72
3.3.4 温度对复合材料的影响.....	78
3.3.5 反应时间对复合材料电化学性能的影响.....	83
3.3.6 反应物锡盐对复合材料的影响.....	87
3.4 SnO₂/GNS 复合材料在钠离子电池中的应用研究.....	100
3.4.1 SnO ₂ /GNS 复合材料的电化学性能研究.....	101
3.4.2 改变条件对 SnO ₂ /GNS 复合材料其电化学性能的影响研究.....	102
3.5 本章总结:	106

参考文献	107
第四章 CoSn₂/GNS 复合材料的制备和电化学性能的研究	110
4.1 从还原石墨烯出发制备 CoSn₂/GNS 复合材料及其电化学性能的测试	111
4.1.1 材料的合成	111
4.1.2 材料的表征	112
4.1.3 材料 5mM 的电化学性能测试	114
4.1.4 对材料 5mM 进行包碳	116
4.2 从氧化石墨烯出发制备 CoSn₂/GNS 复合材料及其电化学性能的研究 ...	117
4.2.1 材料的合成	117
4.2.2 材料的物理性质表征	118
4.2.3 材料的电化学性能表征	120
4.2.4 改变 CoSn ₂ 的负载量	120
4.3 本章总结:	121
参考文献	122
总结与展望	123
作者攻读硕士学位期间发表论文及成果	125
致谢	126

Table of Content

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Table of Contents in Chinese	V
Table of Content.....	VIII
Chapter 1. Introduction.....	1
1.1 Brief introduction of Lithium ion battery	2
1.1.1 The development history of Lithium ion battery	2
1.1.2 The principles and characteristics of Lithium ion battery.....	5
1.1.3 The development of research on anode materials for Lithium ion battery ...	6
1.2 Brief introduction of Sodium ion battery.....	11
1.2.1 The development history of sodium ion battery	11
1.2.2 The development of research on anode materials for sodium ion battery ..	13
1.3 Tin-based materials	14
1.3.1 Mechanisms and the main drawback of Tin-based materials	14
1.3.2 Solutions to the problems	15
1.4 Research objectives.....	17
References	18
Chapter 2. Experimental and principles.....	29
2.1 List of reagents and materials	29
2.2 Method and technique of characteristic of materials	29
2.2.1 Thermo analysis (TG)	29
2.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	30
2.2.3 Porous structure and surface area (BET)	32
2.2.4 Scanning electron microscope (SEM).....	33
2.2.5 Transmission electron microscope (TEM).....	34

2.2.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	35
2.2.7 Raman spectrum (Raman)	37
2.3 Principle and experimental of electrochemistry	38
2.3.1 Pretreatment of the materials	38
2.3.2 Preparation of the electrode.....	38
2.3.3 Fabrication of the cells	39
2.3.4 Galvanostatic test.....	39
2.3.5 Cyclic voltammetry.....	40
2.3.6 Impedance spectroscopy	41
References	43
Chapter 3. Preparation and research on SnO₂/GNS composites.....	44
3.1 Research on the electrochemistry of SnO₂/GNS composites via solvothermal refluxing method.....	45
3.1.1 Preparation of the composite materials	45
3.1.2 Characterization of the materials	46
3.1.3 Electrochemical performance of the composites	50
3.2 Research on the electrochemistry of SnO₂/GNS composites via modified solvothermal method	53
3.2.1 Preparation of the composite materials	53
3.2.2 Characterization of the materials	53
3.2.3 Electrochemical performance of the composites	57
3.3 Research on the electrochemistry of SnO₂/GNS composites prepared by different synthesis conditions	60
3.3.1 Compare SnO ₂ /GNS prepared by modified Hydrothermal synthesis with commercialized SnO ₂	60
3.3.2 Influence of surfactant.....	62
3.3.3 Influence of stirring.....	72
3.3.4 Influence of temperature	78
3.3.5 Influence of time	83
3.3.6 Influence of tin sources	87
3.4 Research on the sodium storage properties of SnO₂/GNS prepared by modified hydrothermal synthesis	100
3.4.1 Electrochemical performance of the composites	101

3.4.2Influence of conditions.....	102
3.5 Summary	106
References	107
Chapter 4.Preparation and reaserch on CoSn₂/GNScomposites	110
4.1Preparation and reaserch on CoSn₂/GNScomposites from reduced graphene oxide.....	111
4.1.1Preparation of the composite materials	111
4.1.2Characterization of the materials	112
4.1.3Electrochemical performance of the composite 5mM	114
4.1.4Coat the composite 5mM with carbon	116
4.2Preparation and reaserch on CoSn₂/GNScomposites from graphene oxide	117
4.2.1Preparation of the composite materials	117
4.2.2Characterization of the materials	118
4.2.3Electrochemical performance of the composite	120
4.2.4 Change the loading of CoSn ₂	120
4.3Summary	121
References	122
Conclusions and perspectives	123
Publication.....	125
Acknowledgement	126

第一章 绪论

引言

物质、能量和信息是构成自然社会的基本要素。而能源作为自然界提供能量转化的物质，是人类赖以生存的物质基础。两次石油危机过后，能源问题成了人们议论的焦点。在经济高速发展的今天，能源的发展，能源和环境，已然成为全世界、全人类共同关心的问题，更是各国经济发展面临的重要问题。能源的开发和有效利用程度以及人均消费量已经成为社会生产技术和人民生活水平的重要标志。当前世界能源消费以化石资源为主，按目前的消耗量，专家预测石油、天然气最多只能维持不到半个世纪，煤炭也只能维持一二百年。所以不管是哪一种常规能源结构，人类面临的能源危机都日趋严重^[1-2]。

上世纪六七十年代以来，人类对自己的快速进步开始产生疑虑，传统的发展模式已经带来的各种困境和危机。资源危机，环境恶化，无一不危及到人类的长期生存和发展。人们不得不暂缓前进的脚步，并认真思考如何达到人与自然的共赢。1987年世界环境与发展委员会在《我们共同的未来》报告中第一次正式阐述了可持续发展的概念，并且很快得到了国际社会的广泛共识。胡锦涛总书记也在2007年党的十七大报告中指出：“加强能源资源节约和生态环境保护增强可持续发展能力。”作为世界上最大的发展中国家，中国是一个能源生产和消费大国，但是由于人口众多，人均能源拥有量在世界上一直处于较低水平。煤炭和水力资源人均拥有量相当于世界平均水平的50%，石油、天然气人均资源量仅为世界平均水平的1/15左右。加上能源分布不均衡，开发难度大，我国面临着十分严峻的能源问题。面对如此严峻的能源危机和环境压力，我们迫切需要找到一种可替代的新型绿色能源^[3-4]。

由于金属锂在所有金属中最轻 ($M=6.94 \text{ g/mol}$, $\rho=0.53 \text{ g/cm}^3$)、氧化还原电位最低 ($V=-3.04 \text{ V vs.SHE}$)、质量能量密度最大 (3860 mAh/g)，因此锂电池不可避免成为理想的替代能源之一。在可持续性发展的指导思想下，清洁、高效的锂二次电池成为各国研究的新热点^[5-6]。相比传统的铅酸电池和镍-铬等二次电池，锂离子电池具有质量和体积容量密度高、输出功率大、循环性能优良、放电区平稳、可进行快速充放电，加上其环境友好，无记忆效应等优点^[7]，已经广泛

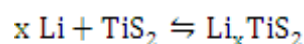
应用于各种小型便携式电子设备，并开始走向电动自行车、电动汽车等领域，甚至军事、航天航空等高科技领域。因此开发高性能又安全的锂离子电池刻不容缓。当然随着对锂离子电池的大量依赖，锂资源的有限也成为一个问题，由此衍生的钠离子电池，因为来源丰富，价格低廉而成为二次电池研究的又一宠儿^[8-9]。

1.1 锂离子电池简介

1.1.1 锂离子电池的发展简史

20 世纪 60、70 年代的两次石油危机催生了新能源的研究热潮。1958 年，美国加州大学的一位研究生提出了锂、钠等活泼金属做电池负极的设想后，人类开始了对锂电池的研究^[10]。而从 1971 年日本松下公司的福田雅太郎发明锂氟化碳电池(Li//CF_x, x<1)并使锂电池实现商品化开始^[11]，锂电池便以其电压高，比能量高，比功率大，工作温度范围宽，放电平稳，储存寿命长等优点，广泛应用于军事和民用小型电器中，如移动电话、笔记本电脑、摄像机、照相机等。在锂原电池的推动下，基于资源的有效利用与环保的考虑，人们几乎同时开始进行可充放电锂二次电池的研究，并在 80 年代推出市场^[12]。

在 20 世纪 80 年代末前，各国的研究主要集中在锂金属及其合金为负极的锂二次电池体系。其中具有代表性的为 Exxon 公司研究的 Li//TiS₂ 体系，其充放电过程如下^[13]：



如上述在充电过程中，由于金属锂电极表面的不均匀导致表面电位分布不均匀，从而造成锂的不均匀沉积。在这不均匀沉积的过程中，锂在某些部位的沉积过快，而产生树枝状的锂枝晶。当枝晶发展到一定程度后，一方面会发生折断，产生“死锂”，造成锂的不可逆循环；另一方面更严重的是，枝晶可能穿透隔膜，是正负极连接起来发生短路，生成大量的热，最终导致电池的着火或者爆炸，给人们生命财产带来严重的安全隐患。另外，金属锂比较活泼，很容易与非水液体电解质发生反应并产生高压，因此也容易发生危险。

1980 年 Goodenough 等^[14]提出氧化钴锂 (LiCoO₂) 作为锂充电电池正极材料，揭开了锂离子电池的序幕。随后，人们发现碳材料作为锂充电电池的负极材

料,不但解决了锂枝晶问题,而且也大大降低了工业成本。至此,锂离子电池体系开始成形^[15]。1986年,加拿大 Moli 能源公司将 Li/MoS₂ 锂二次电池的推向市场,第一块商品化的锂二次电池终于诞生^[16-17]。但是在 1989 年, Li/MoS₂ 锂二次电池发生爆炸起火事故,不仅导致该电池的终结,也让人们意识到锂二次电池的安全问题的迫切性,锂二次电池的研发基本停滞^[18]。

为了解决锂二次电池的安全问题,研究者颠覆原有的研究思路,第一个方案是抛弃金属锂,选择另一种嵌入化合物替代锂。其创新之处在于它用嵌入化合物代替金属锂,电池两极都由嵌入化合物充当。这种概念被人们形象的称为“摇椅式电池”(Rocking Chair Battery,简称 RCB)^[19]。1990年, Sony 公司提出 LiCoO₂/C 体系^[20],并成功将其商品化,这成为锂离子电池发展史上一个重要里程碑,锂离子电池又一次成为全球研究的新热潮。1991年,东芝公司开始投产。之后各国公司开始研究并生产不同用途及型号的锂离子电池。第二个方案就是抛弃液体电解质,选择离子导电聚合物电解质取代液体电解质。19世纪末期, Warburg 发现一些固态化合物为纯离子导体。1978年, Amand 首次将 PEO 作为锂电池电解质的研究^[21]。聚合物电解质同时还兼有液态锂离子电池中隔膜的作用。根据其应用的不同,大致可以分为两种:一种是固体聚合物电解质,简称 SPEs,另一种是凝胶聚合物电解质,简称 GPEs。1994年, Bellcore 公司率先提出使用具有离子导电性的聚合物作为电解质制造聚合物锂二次电池^[22]。1999年,锂离子聚合物电池正式投入商业化生产,随后许多国家开始大量生产聚合物锂离子电池。这标志锂离子电池发展的又一波新高潮^[24]。

表 1-1 为锂二次电池的发展过程^[23]。从该表也可以看出,在锂电池发展的五十几年里,除了常见的锂离子电池外,还有锂/聚合物电池、聚合物锂离子电池、Li/FeS₂ 等诸多电池被人们所研发,并迅速向产业化发展。日前,全球锂电池需求量也随着应用领域的不断扩展而逐年递增。尤其是我国,从 1997 年开始锂离子电池的研发至今,在国家的大力支持下,我国锂离子电池产业发展迅猛。2010年,我国锂离子电池市场规模达到 276.1 亿元,同比 2009 年增长 37.9%,到 2012 年,我国已经是世界上除日本外最大的锂离子电池生产国及主要消费国^[24]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库