

学校编码: 10384

分类号密级

学号: 20520101151619

UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锡基合金纳米粒子的制备及其储锂性能

Synthesis and lithium storage performances of Sn-based
alloys nanoparticles

肖尧

指导教师姓名: 黄 令 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2013 年 6 月

**Synthesis and lithium storage performances of Sn-based
alloys nanoparticles**



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen
University for the Degree of
Master of Science

By

Xiao Yao

This work was carried out under the supervision of

Prof. Huang Ling

At

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2013

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(孙世刚教授)课题(组)的研究成果,获得(孙世刚教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(SSG405)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

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

目前商品化的锂离子电池的负极材料主要使用的是石墨材料,但是石墨材料的理论容量只有 372mAh/g,已不能满足时代对锂离子电池提出的高容量的要求。锡作为锂离子电池的负极材料是下一代锂离子电池负极材料的研究热点之一,具有 974mAh/g 的理论容量,以及合适的充放电平台 (0.4-0.6V vs Li/Li⁺)。具有巨大的潜在研究和应用价值。但是其作为锂离子电池负极材料具有不可忽视的缺陷,即在嵌锂过程中带来的巨大体积膨胀(300%)而导致的活性材料的粉化脱落,造成容量的急剧衰减。目前解决这个难题的主要手段有以下几点:①将 Sn 粒做成纳米级的小粒子,减少单个粒子的绝对体积膨胀;②与其它的金属形成合金,通过不同金属之间的协调作用来缓解充放电过程中的机械应力;③对 Sn 粒进行包覆,一般是采用碳材料,利用碳材料的柔软特性来缓解充放电过程中的机械应力。根据以上的几个构想,本文展开了以下几个方面的工作:

(1) 采用有机溶剂高温反应方法,在有机溶剂三甘醇中采用 NaBH₄ 作为还原剂,制备纳米级的 Sn 粒子,并且对其形貌和粒径做了检查,确定其粒径的大小,在此基础上考察了其作为锂离子电池负极材料的性能。经过试验的证明,合成的纳米 Sn 粒相对于大颗粒的 Sn 材料具有更高的容量和更好的循环性能,但是其循环性能还是不能令人满意,在其后的循环过程中,其容量急剧的衰减。

(2) 在成功合成纳米 Sn 粒基础上,通过加入活性金属 Sb 以及惰性金属 Cu,合成 Sn-SnSb 合金以及 Cu₆Sn₅, Sn-Sb-Cu 纳米材料,采用 XRD, SEM 等手段对其组成和形貌结构进行表征,在确定其组成和形貌的前提下考察其作为锂离子电池负极材料的性能。实验表明,在纳米 Sn 粒的基础上可以有效的形成新的合金相,并且新形成的合金粒子粒径均一,分散均匀。将合金材料作为锂离子电池负极材料在经过充放电测试得到以下结论: Sn 其它的金属形成合金,可以有效的提高 Sn 电极的循环性能, Sn-SnSb 合金在经过 50 周的循环之后还保持 427.6mAh/g 的放电容量和 409.2mAh/g 的充电容量,而 Cu₆Sn₅ 电极,在经过 30 周的循环之后还保持 367.9mAh/g 的放电容量和 356.3mAh/g 的充电容量。

(3) 在 Sn-SnSb 纳米合金的基础上,利用蔗糖的高温分解形成的碳,对合金进行包覆,形成新的 SnSb@C 复合材料。在 XRD 谱图中,复合材料中的纯 Sn 相消失了,从 SEM 电镜图中可以看出, SnSb@C 复合材料纳米颗粒分散性也很

好，没有出现团聚的现象，并且可以在其表面看到微小的孔洞和缺陷。在充放电测试中，复合材料的电极表现出了良好的循环性能，在经过 50 周的循环之后，其放电容量和充电容量还分别保持 558.4mAh/g 和 543.6mAh/g。

(4) 所制备的纯 Sn 电极、合金电极以及 SnSb@C 复合电极的首次库伦效率都不是很高，但是在随后的循环中，除了纯 Sn 电极的库伦效率有较大的波动以外，其它电极的库伦效率一直都保持较高的数值。

关键词：锂离子电池、负极、Sn 基合金、碳包覆

Abstract

Nowadays, carbonaceous materials are key anode for commercial lithium ion batteries, but they can not meet the new require for higher capacity with a low density 372mAh/g. Tin-based alloys have been suggested as promising alternative anode, with a capacity as high as 974 mAh/g, and suitable charge/discharge voltage plateau (0.4-0.6V vs Li^+/Li), has huge potential apply and research value. However, Sn electrode endure huge volume change (300%) during charge/discharge processes, resulting in exfoliation and capacity. To resolve the problem, some ways has been applied: ① using nano-materials, make the Sn grain into nano scale, to decrease the absolute volume expansion for single particle; ② alloying with other elements, to remit the mechanical stress during the charge/discharge; ③ coating by carbonaceous materials, to remit the mechanical stress by the toughness of carbonaceous materials. In accordance with the upper conceptions, we have carried out the following researches:

(1) Synthetize the nano Sn particles with NaBH_4 worked as reductant in the organic solvent triglycol. On the basis of measurement of diameter and morphology of the Sn particles, we investigated its performance as anode for lithium ion batteries. The experiment demonstrated that the nano Sn particles had a higher capacity and better cycle performance than the bulk Sn. However, the cycle ability is not satisfactory, the capacity decays rapidly during the cycles.

(2) We synthetized the Sn-SnSb, Cu_6Sn_5 , Sn-Sb-Cu alloys with active element Sb and inactive element Cu. We measured the composition and morphology of the alloys by XRD, SEM. The experiment demonstrated that the new alloys can be synthetized on the basis of Sn particles, with uniform diameter and morphology, and disperse well. We get the information, the Sn-based electrode get a better cycle ability and higher capacity through alloy with other elements. Sn-SnSb electrode has a capacity of 427.6mAh/g and 409.2mAh/g for discharge and charge after 50 cycles, Cu_6Sn_5 electrode has a capacity of 367.9mAh/g and 356.3mAh/g for discharge and charge after 30 cycle.

(3) We synthesized SnSb@C composite on the basis of Sn-SnSb alloy, by the pyrolysis of sucrose. In the XRD pattern, Sn has disappeared. Besides, we can see fine holes and flaws in the particles with uniformity dispersity, and no agglomeration. The composite showed good cycle ability with a capacity of 558.4mAh/g and 543.6mAh/g for discharge and charge separately after 50 cycles.

(4) The Sn electrode, alloys electrodes, composite electrode all had poor coulomb efficiency in the first cycle, but they showed high coulomb efficiency in the latter cycles, except the Sn electrode had a fluctuation.

Keywords: lithium ion batteries, anode, Sn-based alloy, carbon coating

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 锂离子电池发展历程.....	2
1.3 锂离子电池的工作原理.....	3
1.4 锂离子电池负极材料.....	4
1.4.1 碳负极材料.....	4
1.4.2 Sn 基材料.....	5
1.4.3 Sn 基复合氧化物 (SnM _x O _y).....	6
1.4.4 Sn 及其合金.....	7
1.4.5 Sn 的氧化物 (SnO 和 SnO ₂).....	12
1.5 本论文的目的和研究计划.....	14
参考文献.....	15
第二章仪器药品与实验方法.....	21
2.1 主要的化学试剂.....	21
2.2 实验表征手段, 技术与仪器.....	21
2.2.1 X-射线衍射.....	21
2.2.2 扫描电子显微镜及电子能谱.....	22
2.2.3 透射电子显微镜.....	23
2.2.4 恒流充放电测试.....	23
2.3 材料制备与电池组装.....	24
2.3.1 电极制备.....	24
2.3.2 电池的组装.....	24
参考文献:.....	25

第三章 Sn 基合金负极材料的制备与性能表征	26
3.1 引言	26
3.2 Sn-Sb、Sn-Cu、Sn-Sb-Cu 金属合金的制备.....	27
3.3 电极的制备以及电池的组装.....	27
3.4 不同合金的 XRD 表征	28
3.5 合金材料的扫描电镜图 (SEM)	30
3.6 纳米合金的电化学性能.....	32
3.6.1 充放电曲线	32
3.6.2 微分容量曲线	35
3.6.3 循环性能曲线图	39
3.7 本章小结	42
参考文献	43
第四章碳包覆的 SnSb 复合电池负极材料的制备与表征	46
4.1 引言	46
4.2 样品的制备.....	47
4.3 SnSb@C 复合材料的 XRD 表征	47
4.4 SnSb@C 材料的扫描电镜图	48
4.5 SnSb@C 复合材料的透射电镜 (TEM)	49
4.6 SnSb@C 电极的电化学性能	50
4.7 SnSb@C 复合电极的循环曲线.....	52
4.8 本章小结	53
参考文献	54
结论和展望	56
攻读硕士期间发表的论文	58
致谢	59

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Development and history of lithium ion batteries	2
1.3 Mechanism of lithium ion batteries	3
1.4 Materials for lithium ion batteries anode	4
1.4.1 Carbonaceous material	4
1.4.2 Sn-based anode	5
1.4.3 Sn-based composite oxides (SnM_xO_y)	6
1.4.4 Sn and alloys.....	7
1.4.5 SnO and SnO ₂ (SnO&SnO ₂)	12
1.5 The objectives and plans of this thesis	14
References	15
Chapter 2 Reagents and Instruments	21
2.1 Main Reagents	21
2.2 Instruments and Experimental Methods	21
2.2.1 X-ray Diffraction	21
2.2.2 Scanning Electron Microscopy and EDS.....	22
2.2.3 Transmission Electron Microscopy	23
2.2.4 Galvanostatic Charging/Discharging Tests	23
2.3 Fabrication of Materials and Resemblances of cells	24
2.3.1 Fabrication of materials	24
2.3.2 Resemblance of cells	24
References:	25

Chapter 3 Preparation and Characterization of Sn-based alloys	26
3.1 Preface	26
3.2 Synthesis of Sn-Sb、 Sn-Cu、 Sn-Sb-Cu alloys.....	27
3.3 Fabrication of electrodes and Resemeblments of cells	27
3.4 XRD Patterns of alloys	28
3.5 SEM of alloys	30
3.6 Electrochemical Performances of alloy electrodes.....	32
3.6.1 Charge/Discharge curves of alloy electrodes.....	32
3.6.2 The differential curves.....	35
3.6.3 Cycling performance	39
3.7 Summary	42
References.....	43
Chapter 4 Preparation and Characterization of SnSb@C composite	
.....	46
4.1 Preface	46
4.2 Synthesis of SnSb@C composite.....	47
4.3 XRD Patterns of SnSb@C composite	47
4.4 SEM of SnSb@C composite	48
4.5 TEM of SnSb@C composite.....	49
4.6 Electrochemical Performances of SnSb@C composite electrode.....	50
4.7 Cycling performance of SnSb@C composite electrode	52
4.8 Summary	53
References.....	54
Conclusion and Prospect	56
Publications list during M.S.study.....	58
Acknowledgements.....	59

第一章绪论

1.1 引言

能源、材料、信息和生物技术是现代文明的四大支柱，能源是人类生存及发展的物质基础，也是人类从事各种经济活动的原动力^[1]。翻开人类社会的发展史，可以发现能源与人类社会的进步结下了不解之缘。早在远古时期，钻木取火为人类带来温暖和光明，使人类结束了茹毛饮血的原始生活，创造了最初的文明；18世纪，煤的开发和使用促成了蒸汽机的发明及应用，从此开启了人类文明史上第一次工业革命，人类开始走出刀耕火种时期，进入工业化大生产时代。随着社会的发展，煤炭、石油、天然气等一次能源得到大量开发，在此期间，电力作为二次能源的出现，进一步推进了人类文明，并以其不可思议的力量彻底改变了人类的生活。步入现代社会以后，人类开发能源的视野更为广阔，核能、氢能等新型能源陆续得到开发，为人类社会的进步提供了源源不断的动力。可以说，人类社会发展史在一定意义上就是一部能源开发和利用的历史^[2]。

当前，以石油、煤炭为代表的化石能源消费占世界一次性能源消费总量的90%，但是化石能源具有不可再生的性质，并且其大量的使用对环境造成的危害和污染日益突出。面对世界经济的飞速发展和能源需求的不断增加，加快能源研究步伐、开发矿物燃料的替代能源，已成为摆在全人类面前的一项紧迫的任务。

新的能源必须具有可再生性，环境友好，并且价格相对低廉，而这其中太阳能，风能，核能，以及电能得到了广泛的关注。太阳能和风能由于其具有地域和时间的限制，核能由于其安全性和巨大的初期投入，在很大的程度上限制了其更加广泛的应用。电能由于具有方便转换，安全、经济等优势，从二次工业革命开始广泛的进入人们的生活中，极大的影响了我们的生活。

电池作为重要的电能储存转换装备，大量的出现在我们的生活中。从1800年Volta利用不同金属与电解质接触所构成的“Votal 堆”开始算起，在随后的几百年里，科学家开发出了很多新的电池体系，例如：铅酸电池，镍镉电池，锌锰电池，镍氢电池，锂离子电池等，电池已与现代工业体系的建立和技术的发展密

不可分^[3,4] (图 1.1)。索尼公司在 1900 年,率先第一个推出商品化锂离子电池,由于锂离子电池具有高电压,高容量,循环寿命长,安全性能好,无记忆效应等优点,一经推出市场就得到很大的关注,广泛的应用于手机,便携式视听设备,笔记本等移动设备上,是目前最好的小型二次电池,并且已应用于混合动力汽车,也将成为电动汽车的动力装置^[5]。

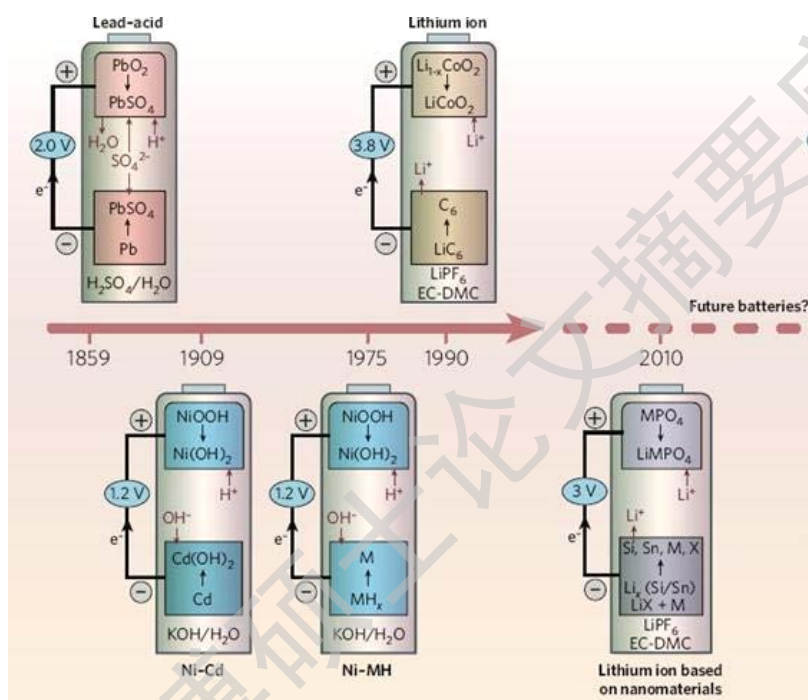


图 1.1 二次电池发展历程及趋势

1.2 锂离子电池发展历程

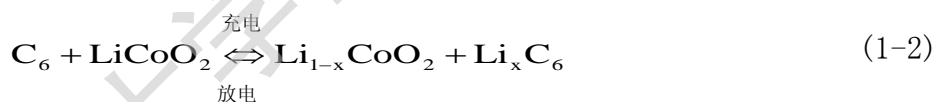
锂是自然界中标准电位最负(-3.045V vs. SHE),质量最轻($M=6.939\text{ g/mol}$, $\rho=0.53\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)的金属,因此以金属锂为电极的储能电池将具有比能量大($3800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和电压高等优点。最初的锂电池应该为锂原电池,首次对锂电池提出非水电解质的是Harris,于1958年首次提出采用有机电解质^[6]。在随后的几十年里面出现了 Li/CuCl_2 , $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$, Li/MnO_2 , $\text{Li/Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 等原电池体系,使锂原电池应用在导弹,鱼雷,心脏起搏器等器件上。然而,由于该类电池不能反复使用,锂一次电池存在资源浪费、成本过高等缺点。随着科技的进步,科学家发现很多无机化合物和金属Li都可以发生较好的可逆反应,终于在1972年Exxon公司发明了 Li/TiS_2 二次锂电池,实验表明其性能良好,且 TiS_2 在经过1000次的深度循环之后还保持较高的容量,但其存在突出的安全问题,主要表现在充电过程中,

由于金属锂电极表面凹凸不平，电沉积速率的差异，造成树枝状锂晶体在负极生成，形成“死锂”造成锂的不可逆，使电池充放电实际容量降低，除此之外，晶体的生成很容易刺穿隔膜，造成电池内部的短路，使电池起火或者爆炸^[7,8]。

Armand 在70年代初就开始研究石墨的嵌入化合物，在1980年提出“摇椅式电池概念”，让锂二次电池的正负极均由化合物充当。直到1990年日本索尼公司推出LiCoO₂/C 体系，标志着锂离子电池开始进入市场^[9]。

1.3 锂离子电池的工作原理

锂离子电池主要由正极，负极，电解液和隔膜组成，其中正极和负极一般都采用具有层状结构的材料组成，其最大的特点是在充放电过程中，锂离子会因为两个电极之间的电势差而在正极和负极之间不断的“插入”和“脱出”，并且在两极之间迁移，形成“摇椅式电池^[10]。由于电池中没有使用金属锂作为电极，从根本上解决了电极枝晶的问题，很大程度上提高了电池的安全性能。电解液主要采用LiPF₆的EC（碳酸乙烯酯），DMC（碳酸二甲酯）和DEC（碳酸二乙酯）溶液，体积比为1:1:1。以商品化锂离子电池为例，其正极是LiCoO₂,负极是层状石墨，电化学表达式为：



式1-2为锂离子电池在充放电过程的反应方程式，从式子1-2中可以看出，当电池在充电过程中，Li⁺从正极LiCoO₂中脱出，而插入负极碳层中，形成LiC₆化合物，当电池进行放电时候，电子经过外电路从负极流向正极，而电池内部，Li⁺从负极碳层中脱出迁移到正极形成LiCoO₂^[11]。

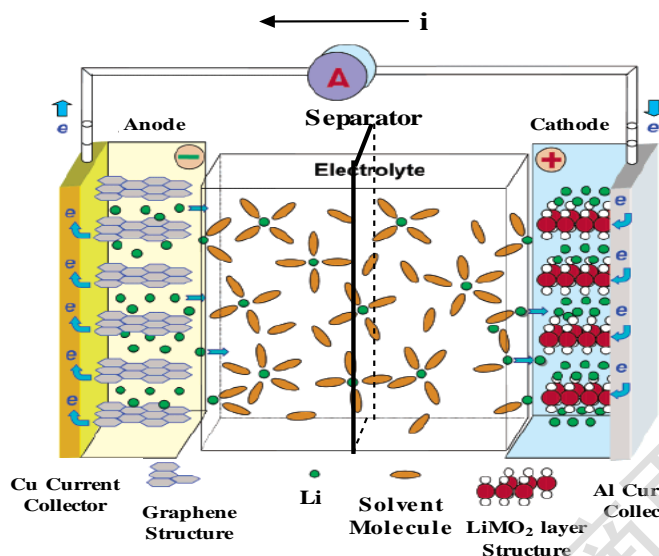


图 1.2 锂离子电池的工作原理

1.4 锂离子电池负极材料

最初的锂电池的负极是金属Li，拥有较大的容量和较低的电势，但是其在循环使用的过程中由于会产生枝晶，影响电池的安全性能，所以限制了其广泛的应用，随后科学家开发出了锂基金属合金作为电池负极，从第一个引入的Li-Al体系以外，随后相继的开发了Li-Sb，Li-Bi等二元以及三元体系，考察了它们在高温以及常温下的性能。但是由于商业上面的前景不好，对锂基金属合金的研发停顿了下来，直到1996年富士胶卷公司发现了金属氧化物负极材料（ SnO_2 ），除此之外，现在应用最广的锂离子电池负极是石墨，在1983年科学家发现锂离子可以有效的嵌入和脱出石墨层之间，在1990年由索尼公司引入到商业锂离子电池中。^[12]。现在开发的理想锂离子电池负极材料希望具有较低的电压，高导电性，稳定性好，不会和电解液反应并且不会诱发电解液产生副反应等，综合这些要求，主要的负极材料集中在碳负极，金属及其合金，金属氧化物等。

1.4.1 碳负极材料

R. Yazami 第一个发现在室温和有机电解质的情况下 Li 可以有效的再石墨层间可逆的脱出和嵌入^[13]。自从 Sony 公司推出用硬炭作为商品化锂离子电池的负极材料以来，碳负极受到了更为广泛深入的研究。Li 离子可逆的嵌入到碳层

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