

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520091151339

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池用锡基负极材料的制备与电化
学性能研究

**Preparation and Electrochemical Performance of Sn-based
Materials as Anode Material for Lithium-ion Battery**

许剑辉

指导教师姓名: 董全峰 教 授

郑明森 助理教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

2012 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

摘 要

锡基材料具有安全性好、比容量高的优点，是下一代锂离子电池理想的负极材料之一。但锡基材料在充放电过程中的剧烈体积变化导致的循环寿命问题制约了其商品化进程。本课题从锡基材料的纳米化以及与石墨烯材料复合两方面入手，通过化学还原法和回流法分别制备了 Sn/石墨烯和 SnO₂/石墨烯复合材料，以改善锡基材料的循环稳定性。主要内容如下：

1. 采用化学还原法制备了 Sn/石墨烯复合材料，通过 XRD、SEM 进行材料结构形貌表征和恒流充放电测试进行电化学性能测试，重点考察了表面活性剂、锡负载量对 Sn 与石墨烯复合状态以及复合材料的电化学性能的影响。结果表明通过化学还原法制备的 Sn/GNS 复合材料为纳米 Sn 颗粒均匀分散在石墨烯表面，从而提高了锡基材料的循环性能，在 100 mA/g 的电流密度下，第 50 圈时容量保持在 620.6 mAh/g，保持率为首圈的 68.7%。

2. 采用回流法制备了 SnO₂/GNS 复合材料，通过 TG/DTA、XRD、SEM 和 TEM 等测试手段对材料进行的结构形貌表征，并考察了表面活性剂、石墨烯加入量、回流温度和时间对 SnO₂/GNS 复合材料的电化学性能影响。结果表明通过回流法制备的 SnO₂/GNS 复合材料为 SnO₂ 和 GNS 交替叠加的夹心状结构，从而提高了 Li₂O 的反应可逆性。这种结构的复合材料具有优异的循环性能和倍率性能，SnO₂ 的活性物质利用率高，在 500 mA/g 电流密度下，194 圈时容量为 740 mAh/g，保持率为首圈的 97.5 %。

关键词：锂离子电池 负极材料 锡基材料 石墨烯 复合材料

Abstract

Tin-based materials are considered as alternative anode materials for lithium ion batteries because of their safety, relatively high theoretical capacity (790mAh/g), high lithium packing density, and proper operating voltage. However, the commercial use of Sn-based anode materials are greatly hindered by their poor cyclability, which results from its severe volume changing during alloy/dealloy process. This work focuses on optimizing the particle sizes of Sn, fabricating SnO₂/graphene composites to get well dispersed nano-sized Sn/graphene and SnO₂/graphene structures to improve the cyclic performance of Sn-based materials with the method of chemistry reduction and refluxing. The main contents are as follows:

1. Sn/Graphene composites were synthesized via chemical reduction. They were generally characterized by XRD, SEM to understand the structure, morphology and were galvanostatically tested to evaluate influence of surfactants and different Tin amount on their electrochemistry performance. The results indicated that the Tin was uniformly dispersed on the surface of graphene with glycol as solvent, which improve the cyclibility of the Tin-based materials. During the electrochemical tests the composites exhibited a high discharge capacity of 620.6 mAh g⁻¹ and a capacity retention of 68.7 % after 50 cycles of charging-discharging tests at a high current density of 100 mA/g.
2. SnO₂/Graphene composites were prepared via a method of refluxing so that SnO₂ in situ grow on graphene. TG/DTA, XRD, SEM and TEM were used to understand the structure, morphology and fabrication process of the composites by research the influence of surfactants, graphene amount, reaction tempreture and reation time. The results indicated that the nanostructured SnO₂ was uniformly dispersed on both sides of the graphene, leading to the graphene arranging layer by layer resulted in the improvement of the reversibility of Li₂O, which effectively improved the cycle and rate performances of the SnO₂ /graphene

composites and enhanced utilization of SnO₂. During the electrochemical tests the composites exhibited a high discharge capacity of 740 mAh g⁻¹ and a capacity retention of 97.5 % after 194 cycles of charging-discharging tests at a high current density of 500 mA/g.

Keywords: lithium ion battery, anode material, Sn-base materials, graphene, composite material.

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	IV
Table of Contents	VII
第一章 绪论	1
引言	1
1.1 锂离子电池概述	1
1.1.1 锂离子电池的工作原理.....	3
1.1.2 锂离子电池的优缺点与应用.....	4
1.2 锂离子电池的电极材料	5
1.2.1 正极材料.....	5
1.2.2 负极材料.....	6
1.2.2.1 碳材料.....	7
1.2.2.2 过渡金属氧化物负极材料.....	9
1.2.2.3 硅基材料.....	10
1.2.2.4 复合材料.....	11
1.3 锡基负极材料	11
1.3.1 活性/非活性合金材料	13
1.3.2 锡基负极材料纳米化.....	13
1.3.3 锡基负极材料薄膜化.....	13
1.3.4 锡基负极材料碳包覆.....	13
1.3.5 锡基氧化物.....	14
1.4 本课题的研究目的及主要内容	14
参 考 文 献	16

第二章 实验仪器和方法	28
2.1 实验试剂与材料	28
2.2 材料的表征测试方法及技术	28
2.2.1 热分析技术.....	28
2.2.2 X-射线衍射 (XRD) 技术.....	29
2.2.3 扫描电子显微镜 (SEM)	31
2.2.4 透射电子显微镜 (TEM)	32
2.3 材料的电化学测试方法及技术	34
2.3.1 扣式电池材料的处理.....	34
2.3.2 电极的制备.....	34
2.3.3 电池的组装.....	35
2.3.4 恒电流充放电测试.....	35
参 考 文 献	37
第三章 锡碳复合材料的制备及电化学性能研究	38
3.1 化学还原法合成锡碳复合材料及电化学性能测试	38
3.1.1 不同碳材料合成锡碳复合材料及电化学性能测试.....	38
3.1.1.1 材料的合成.....	38
3.1.1.2 材料的表征.....	40
3.1.1.3 材料的电化学性能测试.....	42
3.1.2 改变锡负载量对锡-石墨烯复合材料性能影响	43
3.1.2.1 材料的合成.....	43
3.1.2.2 材料的表征.....	44
3.1.2.3 材料的电化学性能测试.....	45
3.1.3 改变石墨烯分散条件对锡-石墨烯复合材料性能影响	47
3.1.3.1 材料的合成.....	47
3.1.3.2 材料的表征.....	47
3.1.3.3 材料的电化学性能测试.....	49
3.2 本章小结	52
参 考 文 献	53
第四章 原位合成SnO₂/GNS复合材料及其电化学性能测试.....	55
4.1 不同表面活性剂下回流制备SnO₂/GNS复合材料及其电化学性能.....	57

4.1.1 材料的合成.....	57
4.1.2 材料的表征.....	58
4.1.3 材料的电化学性能测试.....	60
4.2 碳负载量对SnO₂/GNS复合材料的影响及电化学性能测试	62
4.2.1 材料的合成与制备.....	62
4.2.2 材料的表征.....	63
4.2.3 材料的电化学性能测试.....	65
4.3 改变油浴回流时间对SnO₂/GNS复合材料性能影响	68
4.3.1 材料的合成.....	68
4.3.2 材料的表征.....	68
4.3.3 材料的电化学性能测试.....	71
4.4 改变油浴温度对SnO₂/GNS复合材料性能影响	74
4.4.1 材料的合成.....	74
4.4.2 材料的表征.....	74
4.4.3 材料的电化学性能测试.....	76
4.5 本章小结	79
参 考 文 献	81
总 结 与 展 望	84
作者攻读硕士学位期间发表的论文	86
致 谢.....	87

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Table of Contents in Chinese	IV
Table of Contents in English	VII
Chapter 1. Introduction	1
Forword	1
1.1 Brief introduction of lithium ion battery	1
1.1.1 The principles of lithium ion battery	3
1.1.2 The characteristics and applications of lithium ion battery	4
1.2 Electrode materials for lithium ion battery	5
1.2.1 Cathode materials.....	5
1.2.2 Anode materials	6
1.2.2.1 Carboneous materials.....	7
1.2.2.2 Transition metal oxides	9
1.2.2.3 Sillion-based materials.....	10
1.2.2.4 Composite Materials	11
1.3 Tin-based anode materials	11
1.3.1 Active/inactive composite materials	13
1.3.2 Synthesizing nano-sized of Tin-based materials.....	13
1.3.3 Synthesizing thin films of Tin-based materials.....	13
1.3.4 Fabricating carbon-coated Tin-based materials	13
1.3.5 Tin oxides.....	14
1.4 Reserch objectives	14
References	16
Chapter 2. Experimental and priciples	28

2.1 List of reagents and materials.....	28
2.2 Method and techinc of characateristic of materials.....	28
2.2.1 Thermo analysis	28
2.2.2 X-ray differation	29
2.2.3 Scanning electron microscope	31
2.2.4 Transmission electron microscope.....	33
2.3 Priciple and experimental of electrochemistry.....	34
2.3.1 Pretreatment of the materials	34
2.3.2 Preparation of the electrode	34
2.3.3 Fabrication of the cells.....	35
2.3.4 Galvanostatic test.....	35
Reference	37
Chapter 3. Preparation and reaserch on Sn/C composites	38
3.1 Chemistry reduction synthesis of Sn/C composites and its electrochemistry research.....	38
3.1.1 Influence of different carbon	38
3.1.1.1 Preparation of the composite materials.....	38
3.1.1.2 Characterization of the materials	40
3.1.1.3 Electrochemical performance of the composites	42
3.1.2 Influence of Tin amount.....	44
3.1.2.1 Preparation of the composite materials.....	44
3.1.2.2 Characterization of the materials	44
3.1.2.3 Electrochemical performance of the composites	45
3.1.3 Influence of solvent and surfactants	47
3.1.3.1 Preparation of the composite materials.....	47
3.1.3.2 Characterization of the materials	47
3.1.3.3 Electrochemical performance of the composites	49
3.2 Summary.....	52
Reference	53

Chapter.4 In-situ fabrication of SnO₂/GNS composites and its electrochemistry research.....	55
4.1 Different surfactants for preparing of SnO₂/GNS composites.....	57
4.1.1 Preparation of the composite materials.....	57
4.1.2 Characterization of the materials	58
4.1.3 Electrochemical performance of the composites	60
4.2 Different carbon amount for preparaing SnO₂/GNS composites.....	62
4.2.1 Preparation of the composite materials.....	62
4.2.2 Characterization of the materials	63
4.2.3 Electrochemical performance of the composites	65
4.3 Different reaction times for preparing of SnO₂/GNS composites.....	68
4.1.1 Preparation of the composite materials.....	68
4.1.2 Characterization of the materials	68
4.1.3 Electrochemical performance of the composites	71
4.4 Different reaction tempretures for preparaing SnO₂/GNS composites	74
4.2.1 Preparation of the composite materials.....	74
4.2.2 Characterization of the materials	74
4.2.3 Electrochemical performance of the composites	76
4.5 Summary.....	79
Reference	81
Conclusion and perspectives	84
Publications	86
Acknowledgement.....	87

第一章 绪论

引言

自然社会构成的三个基本要素为：物质、能源和信息。其中，能源是人类活动的物质基础，是整个世界发展和经济增长的最基本的驱动力。自从工业革命以来，化石燃料的应用推动了生产力的巨大飞跃，极大地推动了人类经济社会的发展。随着全球人口不断增加和经济持续发展，能源需求加倍，由此引发的对自然环境和资源的压力将越来越大，在全球经济高速发展的今天，国际能源安全已上升到了国家的高度，能源危机也成为当今国际政治、经济、军事、外交等多方面关注的焦点。

作为世界上第二位能源生产国和消费国的中国，能源资源总量比较丰富但人均能源资源拥有量较低且能源资源赋存分布不均衡，能源资源开发难度较大。上个世纪 90 年代以来，中国经济的持续高速发展带动了能源消费量的急剧上升。自 1993 年起，中国由能源净出口国变成净进口国，能源总消费已大于总供给，能源需求的对外依存度迅速增大。煤炭、电力、石油和天然气等能源在中国都存在缺口，其中，石油需求量的大增以及由其引起的结构性矛盾日益成为中国能源安全所面临的重大难题。此外，化石燃料的使用导致温室气体含量增加，造成近 30 年来全球气温明显升高。

锂电池是 20 世纪 90 年代开发成功的新型绿色二次电池，采用锂可嵌入材料取代金属锂，消除了由于枝晶生成所造成的安全隐患及循环性能差的问题，加之不使用 Ni, Cd 等有污染材料，锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电率小、无记忆效应和绿色环保等突出优势。因此，开发高安全性、高能量密度的锂离子电池材料具有重要的战略意义。

1.1 锂离子电池概述^[1-8]

锂金属作为负极材料是最轻的金属原子 (密度 $\rho = 0.534 \text{ g cm}^{-3}$)，同时也是电极电位最负的金属 (-3.04 V vs. SHE)，其理论比容量可高达 3860 mAh/g。但

在充电过程中由于锂不均匀性沉积而产生树枝状的锂“枝晶”，当枝晶生长到一定程度时会穿刺隔膜，造成电池内部短路，产生瞬间大电流，产生大量热量并来不及扩散从而引发着火甚至爆炸事故。20世纪80年代末，研究者发现可用碳材料取代金属锂负极，正极采用过渡金属 Li_xMO_2 的复合氧化物，电解液用含有 LiPF_6 的EC或DMC有机溶液，该电池体系可以有效地解决以金属锂或其合金为负极的锂二次电池存在的安全隐患。1990年，Sony公司成功制造了世界上第一个商品化的锂离子电池，采用的就是 LiCoO_2 /石焦油体系，这成为锂离子电池发展历史上的一个重要里程碑，也掀起了锂离子电池材料全球性的研究热潮^[9]。

锂离子电池一般由正极材料、隔膜、负极材料、电解液组成。锂离子电池的电化学性能主要取决于所用电极材料的结构和性能，以及其与电解液的匹配程度等。因此，开发廉价高性能高安全性的电极活性材料成为研究者围绕锂离子电池研究的重点。作为锂离子电池电极活性物质需要满足以下条件：首先，组成电池的操作电位高，如正极活性物质的标准电极电位越正，负极活性物质标准电极电位越负，这样组成的电池操作电位也就越高。其次，活性物质能自发进行反应。第三，电池的体积比容量和质量比容量要大。第四，活性物质在电解液中的化学稳定性和电化学稳定性高，这样可以降低电池在储存过程中的自放电现象，从而延长电池的储存性能。第五，活性物质要求有较高的离子导电性和电子导电性，以降低其内阻。第六，活性物质需要价格便宜，来源广泛，对环境污染小。

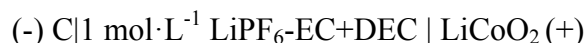
隔膜可以将正、负极相互隔离并使电池内的电子不能自由穿过，却能够让电解质离子在正负极材料之间自由穿梭。锂离子电池一般采用高强度、薄膜化的聚烯烃系多孔膜，常用的有聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)微孔膜，以及丙烯与乙烯的共聚物、聚乙烯均聚物等，其中以Celgard公司生产的隔膜为代表。此外，由于聚合物电解质既可以用于锂离子电解质，又起到隔膜的作用，因而受到较高的关注并显示出良好的应用前景。

电解液作为电池内部正负极之间良好的离子导电通道，对电池的容量、循环性能、工作温度范围及安全性能等都有重要的影响。锂离子电池的电解液是在有机溶剂中溶解有电解质锂盐的离子型导体。常用的锂盐有 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 和如 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{SOCF}_3)_3$ 等有机锂盐。常用的有机溶剂包括：乙烯碳酸酯(EC)、丙烯碳酸酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和

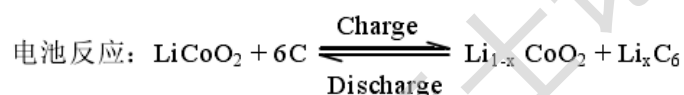
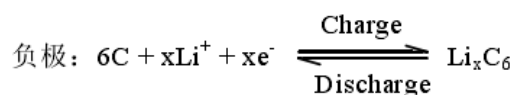
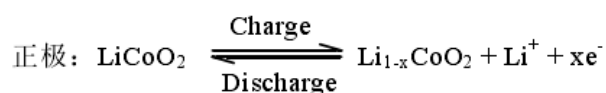
碳酸甲乙酯（EMC）等。理想的电解质溶剂应具有熔点低、蒸汽压低、沸点高，相对介电常数高和黏度低等性质，通常单一溶剂体系难以同时满足以上要求，一般通过使用混合溶剂体系的电解液来尽量满足以上要求。

1.1.1 锂离子电池的工作原理

目前商品化的锂离子电池中普遍采用含锂的金属化合物如 LiCoO_2 为正极、石墨材料作为负极，电池的电化学表达式为：



充放电过程的电化学反应方程为：



锂离子电池的充电过程如图 1.1 所示^[10]，充电时，锂离子从正极材料脱出经电解质嵌入负极材料，从而负极材料处于富锂态，正极材料处于贫锂态，同时补偿的电子从外电路移动到负极，保证负极材料的电荷平衡。放电时则相反。相反，锂离子在迁移过程中并没有发生氧化还原变化，发生变化的是正极材料中的过渡金属离子，它们会在充电时价态升高，放电时价态降低从而得以保持体系中的电荷守恒。

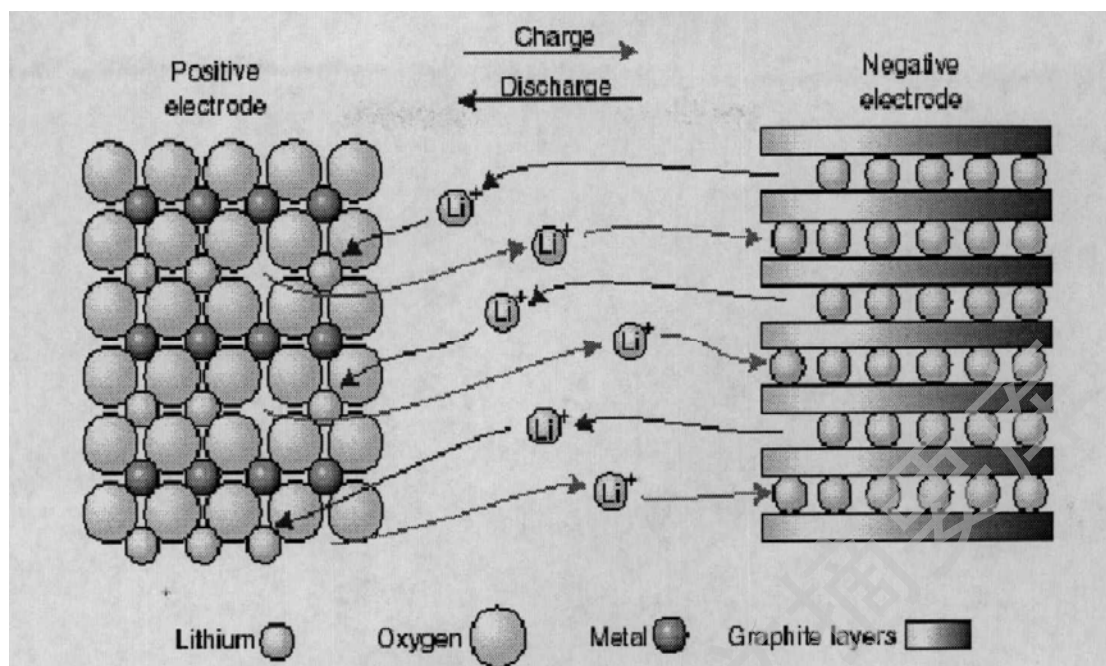


图1.1 锂离子电池放电过程示意图

Fig. 1.1 Schematic description of discharge process of lithium ion battery

1.1.2 锂离子电池的优缺点与应用

锂离子电池具有以下优点：

1、能量密度高，比容量大。锂离子电池的比能量随电极材料的不同有所差别，目前商品化的锂离子电池比能量可高达 200 Wh/kg，体积比能量也已接近 400 Wh/L，大大高于目前已广泛使用的镍镉电池（55 Wh/kg）及镍氢电池（75~80 Wh/kg）的比能量。

2、可快速充放电，锂离子电池 1 C 充电时在容量可达标称容量的 80 % 以上。

3、循环稳定性好，不但 100 % DOD 充放电可达 900 次以上；而且采用浅深度（30% DOD）充放电时，循环次数也超过了 5000 次。

4、平均输出电压高（3.6-3.9 V），锂离子电池为 Ni-Cd、Ni-MH 电池的 3 倍。

5、自放电率低。一般锂离子电池的自放电率低于每月 5 %，大大低于镍镉电池的 25-30 % 以及镍氢电池的 30-35 %。

6、工作温度范围宽，可以在 -30 °C~45 °C 条件下使用，随着电解质和正极的改进，期望能拓宽到 -40 °C~70 °C，低温有可能进一步拓展到 -60 °C。

7、无记忆效应。所以锂离子电池在开始充电时并不需要深度完全放电，方便使用。

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