

锂离子电池负极材料 PAN-ACF/SnO₂ 的研究

王素卿, 张学军, 田艳红, 张 丽, 李雅东

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以聚丙烯腈基活性碳纤维(PAN-ACF)和 SnCl₂ 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料并将其用作锂离子电池负极材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的组成及晶体结构; 用扫描电镜(SEM)观察样品形貌; 用热失重分析(TGA)对复合材料中 SnO₂ 的含量进行测定; 用恒流充放电、交流阻抗(EIS)和循环伏安(CV)对复合材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能进行表征。结果表明, SnO₂ 的含量对产物的形貌、结构和电化学性能有重要的影响。所制得的 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料中 SnO₂ 的晶格常数 $a=0.4739$ nm 和 $c=0.3181$ nm, 为四方金红石结构。PAN-ACF 表面在多次充放电过程中未发生明显变化。该复合材料用作锂离子电池负极材料时, 在电流密度为 50 mA/g 的条件下, SnO₂ 含量为 41.9% 的复合材料首次放电高达 1824 mAh/g, 20 次后容量仍保持在 450 mAh/g 左右并趋于稳定, 呈现出良好的循环性能。

关 键 词: 聚丙烯腈基活性碳纤维; SnO₂; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TM242

文献标识码: A

PAN-based Activated Carbon Fiber/SnO₂ Negative Electrodes for Lithium-ion Batteries

WANG Su-Qing, ZHANG Xue-Jun, TIAN Yan-Hong, Zhang Li, LI Ya-Dong

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Key Laboratory for Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: PAN-ACF/SnO₂ composites were synthesized by a Sol-Gel method using SnCl₂ and polyacrylonitrile-based activated carbon fiber (PAN-ACF) as raw materials, and electrochemical performance of the composites as negative electrodes for lithium ion batteries was investigated. The chemical composition and micro-structure of the composites were examined with X-ray diffraction (XRD). The structure features of PAN-ACF and PAN-ACF/SnO₂ composites were analyzed by scanning electron microscope (SEM). The mass fraction of SnO₂ was determined by thermo gravimetric analysis (TGA). The electrochemical properties of the composites were evaluated by galvanostatic charge-discharge, electrochemical impedance spectrum (EIS) and cyclic voltammetry (CV). The results indicate that SnO₂ mass fraction in the PAN-ACF/SnO₂ composites has certain influence on the morphology, structure and electrochemical performance of the product. The SnO₂ in the composites has a tetragonal rutile structure with lattice constants of $a = 0.4739$ nm and $c = 0.3181$ nm. There are no obvious changes happened on the surface of PAN-ACF after charging and discharging process. When the composites are used as negative material for lithium ion batteries, the initial discharge capacity of composites with SnO₂ mass fraction of 41.9% is up to 1824 mAh/g at current density of 50 mA/g, which remains 450 mAh/g after 20 cycles and tends to be stable, showing a good cycling performance.

Key words: PAN-based activated carbon fiber; tin oxide; lithium-ion battery; negative material

进入 21 世纪以来, 世界面临的能源供需形势日益严峻^[1]。与此同时, 人们对新能源汽车的需求日趋

增加。锂离子电池具有能量密度高、寿命长、质轻等优点^[2], 可以为动力汽车提供强大动力, 满足动

力汽车的需求。但是,锂离子电池存在容量低、稳定性、安全性等问题^[3-4]急需解决。

近年来,人们对不同类型的碳材料^[5-7]用作锂离子电池负极材料进行了深入研究。其中,碳纤维具有优异的力学性能,可用于对材料强度要求较高的结构锂离子电池^[8],其强度和容量随着充放电循环次数的增加并未发生改变。同时,碳纤维本身具有良好的导电性能,其无序结构有利于锂离子的嵌入和脱出^[9]。但是,丙烯腈基碳纤维的储锂能力较差^[10-11]。不过,碳纤维活化后,随着表面积及微孔的增加,嵌锂过程中的自由体积增加,可以提高电池的循环稳定性和可逆容量。

SnO₂ 用作锂离子电池负极材料时,其比容量远高于碳材料^[12-14],但在充放电过程中其体积膨胀较大而导致电池循环稳定性较差^[15-16]。因此,本工作在丙烯腈基碳纤维的基础上,以活化后的丙烯腈基碳纤维和 SnCl₂ 为原料,采用溶胶-凝胶法制备 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料,研究其用作锂离子电池负极材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

实验所用碳纤维为拓展纤维有限公司生产的聚丙烯腈基碳纤维(CCF-3000)。取聚丙烯腈基碳纤维,850℃水汽活化 90 min,取出后在烘箱中 105℃烘干。将烘干后的活性碳纤维研磨,过筛(ϕ 74 μ m)备用。

采用溶胶-凝胶法制备 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料。取上述制备好的活性碳纤维,按 PAN-ACF:SnO₂ 理论质量比 1:0.5、1:1、1:2、1:3 分别加入不同量的 0.5 mol/L 的 SnCl₂ 的酸溶液(样品分别命名为 G-1、G-2、G-3、G-4),超声分散并滴加氨水,调节 pH 到 8~9,反应 1 h。静置 2 h 后,将获得的胶体离心,用水和乙醇洗涤各洗涤两次后真空 105℃干燥 4 h,得到干燥产物,然后 600℃煅烧 3 h^[17]。

1.2 材料的表征

用 X 射线衍射仪(Pigaku, RICOND/MAX 2400 X)分析样品晶体结构;扫描范围是 5°~90°。用扫描电镜(JEOL, 7600 F)观察样品形貌;PAN-ACF/SnO₂ 中 SnO₂ 含量用热失重分析仪(TGA)(Netzsch, 404 C)分析测定,终温为 950℃,升温速率为 10℃/min。

1.3 电化学性能测试

电极制备:将制得的活性物质(PAN-ACF、PAN-ACF/SnO₂)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚四氟乙

烯(PTFE)按质量比 8:1:1 搅拌混合均匀后,加入 N-2-甲基-吡咯烷酮,调匀成膏状,再将此浆料均匀的涂在泡沫镍上,在 80℃下真空干燥 4 h。取出后压成电极片,然后在 120℃条件下真空干燥 12 h。

电池组装:模拟电池在充满氩气的手套箱中组装,金属锂片作对电极和辅助电极。电解液为 1 mol/L 的六氟磷酸锂(LiPF₆, EC: DMC 为 1:1),隔膜为 Celgard 2325 聚丙烯多孔膜。

电池测试:电池充放电测试采用武汉蓝电测试系统(CT-2001A),电流密度为 50 mA/g,电压范围为 2.5~0 V(vs Li⁺/Li)。循环伏安测试所用仪器为美国 Princeton Applied Research 公司 263A 型 Potentiostat/Galvanostat 仪。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同样品的 XRD 图谱,从图 1 可以看出, PAN-ACF 在 26°有一个明显的宽峰,这说明 PAN-ACF 有无序结构,是无定形碳材料。图 1 中在 26.60°、33.9°、51.78°的三个明显的衍射峰分别对应于 SnO₂ 的 (110)、(101) 和 (211) 晶面(JCPDS, 41-1445)。由 Bragg 和 Sherrer 方程计算可得到 SnO₂ 晶格常数 $a=0.4739$ nm 和 $c=0.3181$ nm,表明所制备的 SnO₂ 为四方金红石结构。

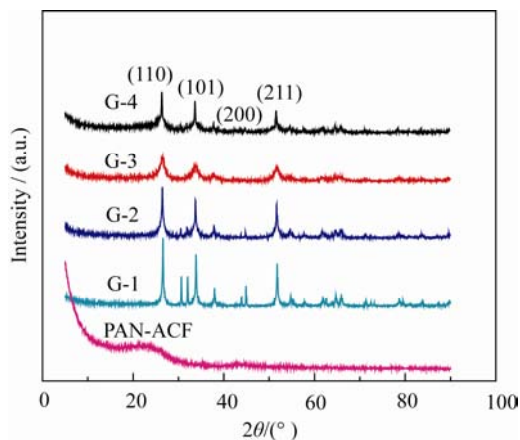


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

2.2 热失重分析

为了获得复合材料中 SnO₂ 的含量,对样品进行热失重测试。从图 2 各样品的热重曲线可以看出,随着温度升高,样品从 400℃以后开始失重,这是因为聚丙烯腈基活性碳纤维在含氧空气中燃烧而导致重量减少;当温度高于 600℃以后,样品质

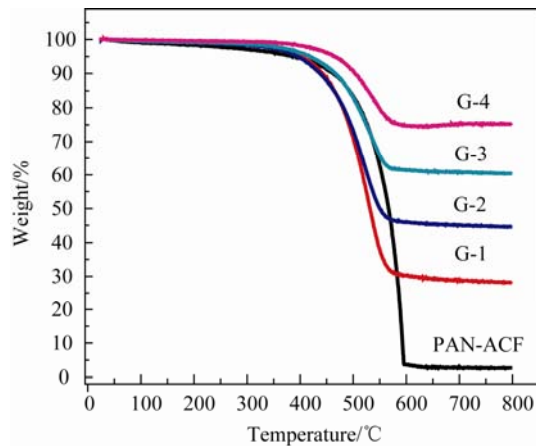


图 2 不同样品的热失重曲线
Fig. 2 TGA curves of different samples

量基本保持恒定,此时复合材料中的聚丙烯腈基活性碳纤维已经完全除去,由此可以算出复合材料中 SnO_2 的含量(表 1)。表 1 结果表明,复合材料中 SnO_2 实际含量与理论含量存在一定的差异,这是因为在制备复合材料时,胶体在离心后的洗涤过程中会有一定的流失,从而造成理论含量与实际含量的不同。

2.3 扫描电镜(SEM)及交流阻抗分析

图 3 是样品 PAN-ACF 的 SEM 照片,图 4 为样品 PAN-ACF 经过 3 次和 50 次充放电测试后的交流阻抗测试曲线。从图 3(a)和 3(b)中可见,经过 50 次循环后,样品 PAN-ACF 的表面没有发生明显的变化, PAN-ACF 表面光滑平整,沿 PAN-ACF 的径向方向有少量较浅的沟槽,这与碳纤维的表面结构和活化处理有关。另外,图 3(b)中的 PAN-ACF 表面有一些细小颗粒,这可能是一些电解质(LiPF_6)的残留物质,它可以用 DMC 溶剂清洗除去。从图 4 还可发现,经过 3 次和 50 次充放电测试后的交流阻抗测试的样品 PAN-ACF 在交流阻抗的低频区曲线几乎重合,这说明在充放电过程中其阻抗未发生变化,工作电极的电荷转移良好,也表明充放电测试并未对活性碳纤维的结构产生影响和破坏。可见, PAN-ACF 有一定的强度,其在充放电过程中能维持结构的稳定,当用作锂离子电池负极材料时能显示出良好的结构稳定性。因此,以 PAN-ACF 作为基体材料制备 PAN-ACF/ SnO_2 复合材料并用做锂离子

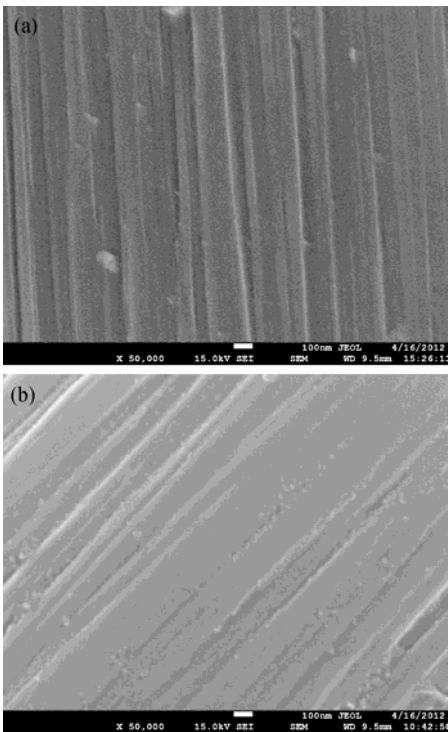


图 3 样品 PAN-ACF 充放电测试前的 SEM (a)和经过 50 次充放电测试后 SEM (b)
Fig. 3 SEM images of PAN-ACF (a) after 50 cycles and (b) by galvanostatic charge-discharge

子电池负极来测试其电化学性能。
比较不同含量的 SnO_2 复合材料 SEM 照片(图 5(a, b, c, d))可以看出,活性碳纤维表面被 SnO_2 包裹且量有所增加。与此同时,随着 SnO_2 含量的增加, SnO_2 在 PAN-ACF 表面出现团聚。团聚的 SnO_2 在充放电过程中会产生较大的内应力 and 体积膨胀^[18],不利于电池的循环稳定性。图 5(a、b)中 PAN-ACF 表面的 SnO_2 分布相对比较均匀,但图 5(a)中 SnO_2 含量较少,不利于电池容量的提高;与图 5(b)相比,图 5(c、d)中 SnO_2 在 PAN-ACF 表面分布不均匀,且团聚较严重,这将不利于材料的循环稳定性。

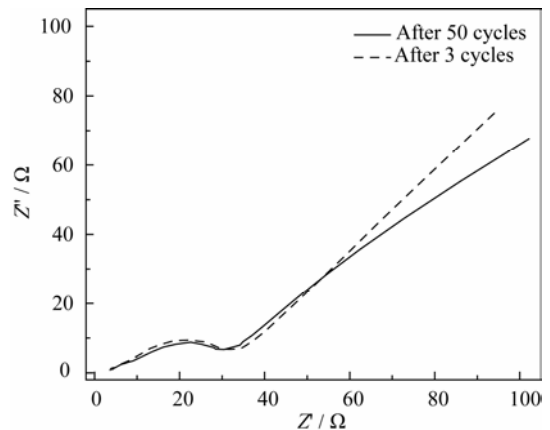


图 4 PAN-ACF 的交流阻抗测试曲线
Fig. 4 The EIS of sample PAN-ACF

表 1 PAN-ACF/ SnO_2 复合材料中 SnO_2 的含量
Table 1 The SnO_2 mass fraction in different PAN-ACF/ SnO_2 composites

Sample	G-1	G-2	G-3	G-4
W(PAN-ACF): W(SnO_2)	1:0.5	1:10	1:20	1:30
SnO_2 mass fraction/%	25.6	41.9	57.8	72.6

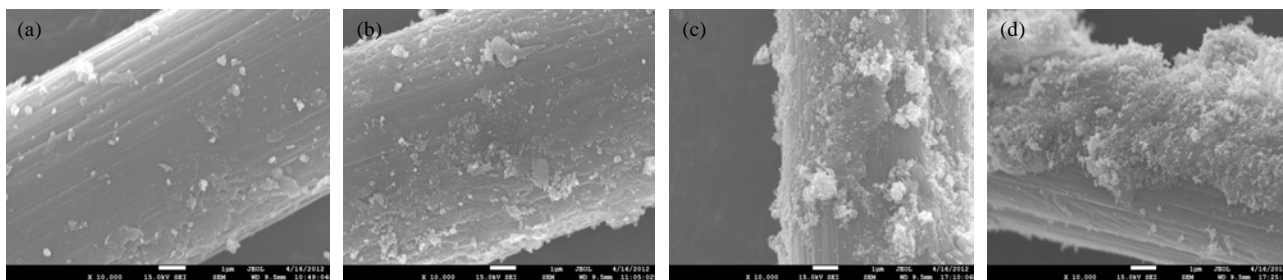


图 5 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of PAN-ACF/SnO₂ composites
(a) G-1; (b) G-2; (c) G-3; (d) G-4

2.4 恒流充放电测试及分析

图 6 为各样品在电流密度为 50 mA/g 下的充放电曲线。图 7 为各样品的库伦效率曲线。由图 6 可以看出, PAN-ACF 的容量较低, 但其稳定性较好, 20 次循环后容量基本稳定在 200 mAh/g。对于 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料, 其可逆容量明显高于 PAN-ACF, 且随着 SnO₂ 含量的增加, 容量有所增加。但是, 随着 SnO₂ 含量的增加, 不同复合材料显示出不同的循环稳定性。从图 6 可明显看出随 SnO₂ 含量的增加, 复合材料的容量下降较多, 其中样品 G-2 的循环稳定性较好, 其首次放电容量高于 1800 mAh/g, 20 次循环后容量保持在 450 mAh/g 左右。

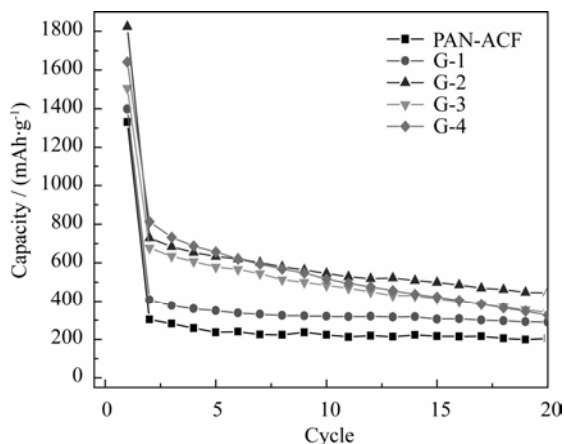


图 6 不同样品的恒流充放电曲线
Fig. 6 Galvanostatic charge-discharge curves of different samples

对于 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料而言, 基体材料 PAN-ACF 相当于缓冲材料可以缓冲 SnO₂ 的体积膨胀, 提高锂离子电池的循环效率和循环稳定性。在图 7 中, 样品 G-1 和 G-2 的库伦效率在 30 次循环后接近 100%, 高于样品 G-3 和 G-4。这与图 6 的结果相符(样品 G-1、G-2 循环稳定性较好)。较高的循环效率说明制备的 PAN-ACF/SnO₂ 复合材料具有良好的循环稳定性。

图 8 为样品 G-2 的循环伏安曲线。图 9 为样品 G-2 前三次的充放电曲线。从图 8 中可以看出, 复

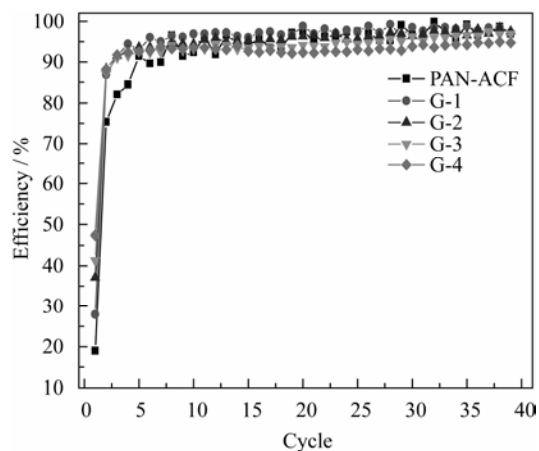


图 7 不同样品的库伦效率曲线
Fig. 7 The coulombic efficiency of different samples

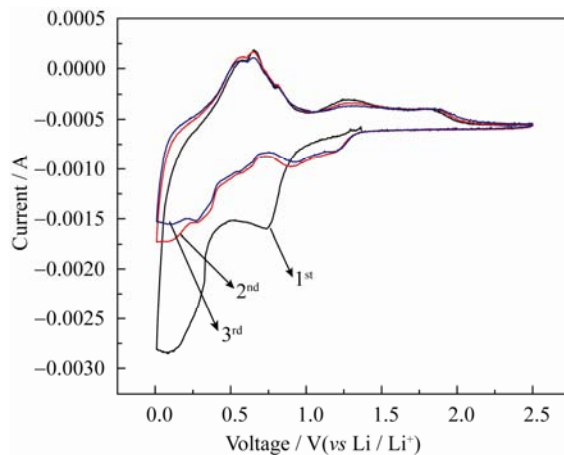


图 8 G-2 的循环伏安曲线
Fig. 8 The cyclic voltammograms of sample G-2

合材料在首次循环的放电过程中, 在 0.9 V 左右有一个还原峰, 其在充放电曲线(图 9)中表现为首次放电过程中的平台。这是因为有 SEI 膜形成以及 SnO₂ 和 Li⁺ 之间发生不可逆的置换反应生成 Sn 和 Li₂O, 即 $\text{SnO}_2 + 4\text{Li} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ 。此峰在以后的循环中未再出现, 是不可逆容量及首次循环效率较低的主要来源。从 0.5~0.1 V 左右的较宽的还原峰是锂锡合金化的过程, 对应于图 9 中首次放电曲线自 0.5 V 左右开始的斜坡, 即金属锡和锂发生可逆反

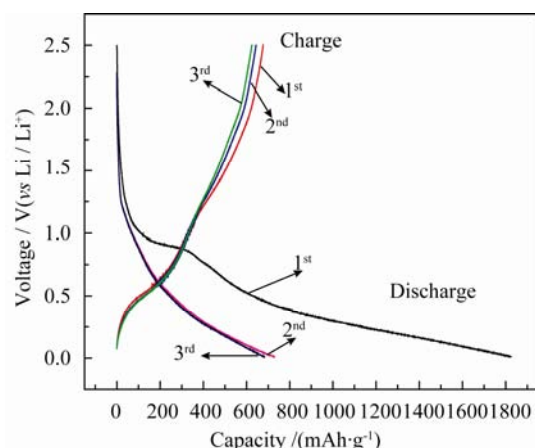


图 9 不同循环次数时 G-2 的充放电曲线

Fig. 9 Charge/discharge curves of sample G-2 at different cycles

应。0.5 V 处的氧化峰对应于去合金过程, 在这个过程中锂离子脱出。这个合金和去合金过程都是可逆的。在图 8 中, 循环伏安曲线的第 2、3 个循环中的不可逆峰基本消失, 且第 1 个循环以后, 各次循环的曲线几乎重合, 曲线比较平滑, 说明锂的嵌入脱出过程具有良好的可逆性。

3 结论

以聚丙烯腈基活性碳纤维和 SnCl_2 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备出不同 SnO_2 含量的 PAN-ACF/ SnO_2 复合材料。复合材料中 SnO_2 为四方金红石结构。由于 PAN-ACF 的缓冲作用, PAN-ACF/ SnO_2 复合材料用作锂离子电池负极材料时, 其可逆容量有所提高, 并呈现出不同的循环稳定性。电化学测试表明, 样品 G-2 的性能较好, 其首次放电容量高达 1824 mAh/g, 20 次后可逆容量保持在 450 mAh/g 左右。

参考文献:

- [1] Wang Y, Cao G Z. Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(12): 2251–2269.
- [2] Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(15/16): 2461–2466.
- [3] Jeffreg W F. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**(4): 939–954.
- [4] Luo J Y, Cui W J, He P, *et al.* Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nat. Chem.* 2010, **2**(9): 760–765.
- [5] Wu Y P, Rahm E, Holze R. Carbon anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, **114**(2): 228–236.
- [6] Flandrois S, Simon B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Carbon*, 1999, **37**(2): 165–180.
- [7] Yang T, Guo Y L, Zhou X C, *et al.* Preparation of amorphous carbon-coated nano-scale SnO_2 and its performance for anode material of lithium ion secondary battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 147–151.
- [8] Kjell M H, Jacques E, Zenkert D, *et al.* PAN-based carbon fiber negative electrodes for structural lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(12): A1455–A1460.
- [9] Snyder J F, Wong E L, Hubbard C W. Evaluation of commercially available carbon fibers, fabrics, and papers for potential use in multifunctional energy storage applications. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(3): A215–A224.
- [10] Lee J K, An K W, Ju J B, *et al.* Electrochemical properties of PAN-based carbon fibers as anodes for rechargeable lithium ion batteries. *Carbon*, 2001, **39**(9): 1299–1305.
- [11] Tatsumi K, Kawamura T, Higuchi S, *et al.* Anode characteristics of non-graphitizable carbon fibers for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 1997, **68**(2): 263–266.
- [12] Ortiz G F, Alcántara R, Rodríguez I, *et al.* New tin-based materials containing cobalt and carbon for lithium-ion batteries. *J. Electroana. Chem.*, 2007, **605**(2): 98–108.
- [13] Yuan L, Wang J, Chew S Y, *et al.* Synthesis and characterization of SnO_2 -polypyrrole composite for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 1183–1187.
- [14] Chen J S, Cheah Y L, Chen Y T, *et al.* SnO_2 nanoparticles with controlled carbon nano coating as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(47): 20504–20508.
- [15] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta*, 1999, **45**(1/2): 31–50.
- [16] Besenhard J O, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *J. Power Sources*, 1997, **68**(1): 87–90.
- [17] Ma M Y, He Z Q, Xiao Z B, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of SnO_2 -CuO nanocomposite powders. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 2006, **16**(4): 791–794.
- [18] Lou X W, Deng D, Lee J Y, *et al.* Preparation of SnO_2 /Carbon composite hollow spheres and their lithium storage properties. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(20): 6562–6566.