

# 鋰離子電池新型負極材料的製備與測試

## The test and preparation of new type negative electrode material of lithium-ion secondary battery

計畫編號：NSC 88-2218-E-002-025

執行期間：87/08/01~88/07/31

主持人：吳乃立

摘要(關鍵字：鋰離子二次電池，負極材料，一氧化錫)

作為鋰離子二次電池負極材料，一氧化錫(SnO)之理論電容量密度超過石墨甚多。但其實際有效電容量密度則取決於粉體之純度與微結構。傳統製備 SnO 的方法均以沈澱法為主，形成非晶型 SnO 及易產生二氧化錫(SnO<sub>2</sub>)之雜相。本研究以水熱法製備出具有高結晶性、高純度的 SnO 粉體。我們發現水浴前之溶液老化(aging)程序對粉體純度及粒子結晶度有決定性之影響。隨著老化時間的延長，不僅可以有效抑制產物中 SnO<sub>2</sub> 雜質的生成；並使得粉體的結晶性隨之提昇。

Abstract (keywords: lithium-ion secondary battery, negative electrode material, SnO)

The theoretical capacity of SnO is much larger than graphite when used as the negative electrode of lithium-ion secondary battery. The practical and efficient capacity depends on the purity and microstructure of electrode material powders. Conventional preparation methods mostly employ precipitation approach, which produces amorphous SnO as well as impurity SnO<sub>2</sub>. We proposed in this study to produce SnO powders of high crystalline and high purity based on hydrothermal process. With this method, we find the aging procedure prior to water bathing has a profound effect on the purity and crystallinity of the powder.

### 壹、緒論

由鋰離子二次電池的作用原理可知，其電容量密度與循環充放電週期的優劣，取決於鋰離子與負極材料間的交互作用。此種交互作用為一可逆反應，在鋰離子二次電池系統中，負極部份的反應在充電過程時鋰離子與負極材料間會形成合金。放

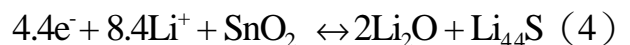
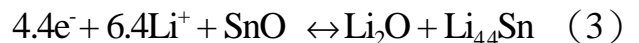
台灣大學化工系教授

電時，鋰-金屬合金則依逆反應還原成金屬與鋰離子。其負極半反應如(1)式所示。



二次電池的充放電過程就是不斷的重複上述的可逆程序，而此可逆程序對於電池結構與特性所造成的影響將會直接反映在循環充放電週期的壽命與電池效能上。現今商業化的鋰離子二次電池最常採用的負極材料為石墨，其最大理論重量電容量密度為 372 mAh/g。其餘的負極材料還包含有 Li-Si、Li-Sn 以及 Li-Al 等合金。這些負極材料可有效的解決純鋰負極所出現的問題，也就是抑制鋰纖維 (Li-filaments) 和樹枝狀結構 (dendrites) 的形成。以 Li<sub>4.4</sub>Sn 為例，其最高的鋰原子填充密度為，Li/Sn = 4.4 (Li<sub>4.4</sub>Sn) 遠高於 LiC<sub>6</sub> 之 Li/C = 1/6，最大理論電容量密度為 993 mAh/g。

金屬鋰和金屬錫或是錫氧化物間的負極反應主要有如下三種類型。



上述三種反應中鋰與錫或錫氧化物皆會生成 Li<sub>4.4</sub>Sn，Li<sub>4.4</sub>Sn 可經由逆反應還原成鋰與錫。此外值得注意的是錫氧化物與鋰金屬會生成不可逆產物 Li<sub>2</sub>O。

二次電池的發展除了著眼於充放電效能的提昇外，循環充放電次數則是另一重要指標。以金屬錫做為負極時會因充放電時，如反應(2)式所示，密度反覆大幅度的改變造成電極結構鬆散，影響所及是電極內部的導電度降低與內電阻的上升。而在錫氧化物中的氧原子與鋰金屬原子所形成之不可逆副產物 Li<sub>2</sub>O，如反應(3)式及(4)式，在負極扮演骨架結構的角色，除了可

使整個負極結構穩定外；亦可使負極中的粒子緊密相連。 $\text{Li}_2\text{O}$  為一不可逆的產物，由於生成一莫耳的  $\text{Li}_2\text{O}$  會消耗掉兩莫耳的鋰金屬；也就是在充放電反應上可利用的鋰的量即減少，因此在第一次的充電過程中即因生成  $\text{Li}_2\text{O}$  而造成電池效能的損耗。如反應式(3)及(4)所示，以  $\text{SnO}_2$  為負極所造成電池效能的損耗將高於  $\text{SnO}$ 。因此綜合以上討論上述三種材料中以  $\text{SnO}$  為目前最受重視之負極材料(Courtney et al., 1997)。J. S. Sakamoto 等人亦證實，該電容量密度與  $\text{SnO}$  粉體微結構有關。

傳統製備  $\text{SnO}$  的方法均是將二價的錫鹽溶液中加鹼產生沈澱並且加熱處理數小時生成  $\text{SnO}$ ，然而此方法常易產生  $\text{SnO}_2$  雜質。此外由於受到  $\text{SnO}$  熱安定性的限制，大約在  $300^\circ\text{C}$  左右即會氧化形成  $\text{SnO}_2$ ；因此在製備上必須控制在低溫的環境下。本研究以水熱法(Hydrothermal method)製備出高純度的  $\text{SnO}$  粉體。水熱法的優點即在於可以利用低溫製程 ( $< 90^\circ\text{C}$ ) 製備出分散性極佳且具結晶性的粒子。我們發現藉由控制在水熱前的溶液老化(aging)時間，不僅可以有效抑制產物中  $\text{SnO}_2$  雜質的生成並可變化  $\text{SnO}$  粉體的形狀及結晶性。

## 貳、實驗

本次實驗的標準製程流程圖如圖 1 所示，在此製程上首先將  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  溶在鹽酸水溶液中配製成  $\text{Sn}^{2+}$  濃度為  $0.06\text{M}$ 、 $\text{pH} \sim 1.0$  的水溶液。由於  $\text{Sn}^{2+}$  在空氣中易與水產生水解與氧化反應生成非  $\text{SnO}$  沈澱物，加入鹽酸則可避免該反應的發生。當溶液在室溫下老化 (aging) 一段時間後接著緩慢滴入氨水，並加以攪拌直至  $\text{pH}$  值到達選定值為止。將此水溶液利用水熱法加熱，於常壓下將溫度控制在  $50 \sim 95^\circ\text{C}$  間之選定溫度持續一小時；並利用回流裝置以防止氨氣的洩出。之後將沈澱物過濾、清洗、真空乾燥。

將所得產物以 X-光繞射分析儀 (MAC M03XHF) 做定性與定量的分析。該繞射儀使用銅靶標，X 光的波長為  $0.154 \text{ nm}$ 。定量部份我們採用內標準法 (internal standard) 以 Si 當作標準物，選用其 (100) 面的繞射峰作為指標。產物部份  $\text{SnO}$  與  $\text{SnO}_2$  則分別選用(101)面與(100)面的繞射峰作為定量指標。首先將純  $\text{SnO}$  (或  $\text{SnO}_2$ )  $0.1$  克加入等量的 Si 混合，進行 X 光繞射

並分別計算出  $(I_{\text{SnO}}/I_{\text{Si}})^\circ$  與  $(I_{\text{SnO}_2}/I_{\text{Si}})^\circ$  其中 I 為各物質選定繞射峰的積合強度 (Integrated Intensity)。同樣再取水熱法製作出之產物  $0.1$  克與等量的 Si 混合，進行相同之繞射實驗並計算  $(I_{\text{SnO}}/I_{\text{Si}})$  與  $(I_{\text{SnO}_2}/I_{\text{Si}})$ 。則產物中之  $\text{SnO}$  與  $\text{SnO}_2$  分別為

$$w_{\text{SnO}} = 0.1 \text{ g} \times (I_{\text{SnO}}/I_{\text{Si}}) / (I_{\text{SnO}}/I_{\text{Si}})^\circ$$

$$w_{\text{SnO}_2} = 0.1 \text{ g} \times (I_{\text{SnO}_2}/I_{\text{Si}}) / (I_{\text{SnO}_2}/I_{\text{Si}})^\circ$$

粉體微結構的觀察與電子繞射則使用穿透式電子顯微鏡 (TEM, HITACHI H-7100) 與氮氣吸附實驗 (MICROMERITICS ASAP 2000)。TEM 樣品製備係將粉體分散在披覆有碳膜之多孔載片，操作電壓為  $100\text{KV}$ 。粉體表面積係以 BET 公式計算得之。

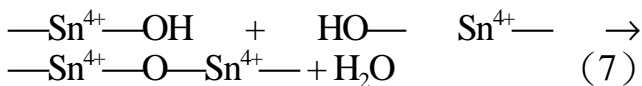
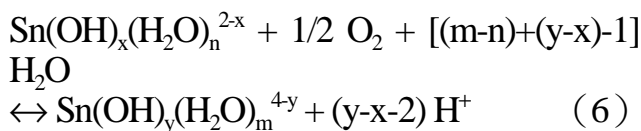
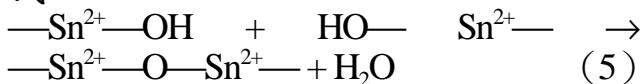
## 參、結果與討論

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  為一白色具結晶性的固體，它溶於水、甲醇、酸或鹼性溶液中。我們發現將此鹽類溶於水中製備  $0.06\text{M}$  之水溶液時 ( $\text{pH} \sim 2$ ) 會快速生成白色沈澱物，經室溫乾燥及 XRD 分析為非晶型 (amorphous) 物質。加入鹽酸可抑制沈澱的發生。本實驗所製備之起始氯化亞錫水溶液 (之後簡稱母液) 其  $\text{pH}$  值約在  $1.0$  左右，為一具白色懸浮粒子的溶液。倘若仿照前人的沈澱法製程，在製備母液後隨即加入氨水調整  $\text{pH}$  值到  $10$ ，加熱處理則生成大量之  $\text{SnO}_2$  (曲線 1, 圖 2)。相反地，將母液靜置於空氣中一周後，由外表觀察到溶液中懸浮粒子漸漸變為淡黃色；在溶液底部則僅有少許膠狀沈澱產生。若抽取上層懸浮粒子逐滴加入氨水，將  $\text{pH}$  值控制在  $10$ 。此時會出現大量的灰白色沈澱即為  $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。將此具有灰白色沈澱的溶液以水熱法於  $70 \sim 75^\circ\text{C}$  中加熱一小時，則可獲得黑褐色的  $\text{SnO}$  沈澱 (曲線 2, 圖 2)，這個結果顯示在室溫中老化有助於  $\text{SnO}$  在水熱時的生成。若抽取母液底部的膠狀沈澱，以相同的程序進行鹼化與熱處理，結果得到白色的二氧化錫顆粒。

為了了解溶液老化對  $\text{SnO}$  純度的影響，我們將母液於空氣中靜置進行老化的程序。每隔一段時間即取出部份懸浮在上層的溶液，並以前面所述之步驟進行鹼化與熱處理 ( $\text{pH} = 10.0$ , 溫度  $70 \sim 75^\circ\text{C}$ )。將所得的產物利用抽氣乾燥的方式乾燥之，並進行 XRD 定量分析，結果如圖 3 所示，隨著老化時間的增加； $\text{SnO}$  的量明顯增加，而  $\text{SnO}_2$  的量則逐漸下降。除此之外， $\text{SnO}$

的結晶度，亦即晶粒尺寸隨著老化時間的增加而增大。例如，如圖 4 所示，在老化十天所得之 SnO 為約 30nm，不規則形狀的顆粒。而老化三十天得 100~200nm 之片狀晶粒。若將老化時間為 30 天的溶液的 pH 值予以改變，接著以相同的水熱程序 (75 °C, 1 小時) 作後續處理。我們發現隨著 pH 值的上升，SnO 的量逐漸增加 (圖五所示)。

水溶液中的 Sn<sup>2+</sup> 由於進行媒合 (solvation) 和水解 (hydrolysis) 反應而生成 Sn(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2-x</sup>。而此錯合物接著進行如 (5) 式所示的縮合反應 (condensation)，並因而生成白色沈澱；或是被氧化而形成具有 Sn<sup>4+</sup> 的錯合物 Sn(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub><sup>4-y</sup>，反應如 (6) 式所示。而此具有 Sn<sup>4+</sup> 的錯合物一樣也會進行如同 (5) 式的縮合反應，見 (7) 式。



在上述的反應中，溶液的酸度一直扮演著複雜的角色。首先，增加酸度會減緩水解的發生。其次由於金屬 化物 (metal hydroxyl) 間的縮合反應為一鹼性的催化反應，酸度將直接影響到催化反應的進行。因此不論是經由 (5) 式或是 (7) 式的反應，增加酸度都將減少沈澱的生成。另外，酸度的效應在 Sn<sup>2+</sup> 的氧化反應中則取決於反應 (6) 式中 (y-x-2) 的值。當 (y-x-2) 為正值時，增加酸度將會抑制氧化的發生。本研究中所配製的水溶液其 pH 值控制在 1.0 左右，由老化的觀察發現，長時期的老化將無助於 SnO<sub>2</sub> 的生成。

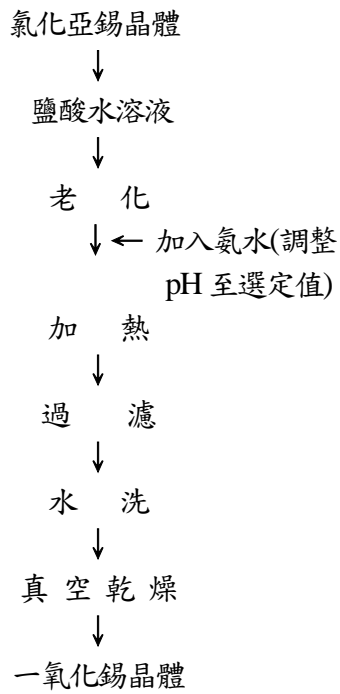
由上述的討論，溶液老化的效應可歸納如下。首先，在 pH~1.0 環境下的老化會使 (5) 式的反應緩慢進行，而不致立刻產生沈澱。但他的速度仍遠大於 (6) 式的反應，以至於會有部份經縮合反應而形成的 SnO 聚合膠體 (polymetric colloidal)。也由於 SnO 於空氣中必須在 300°C 左右時才會氧化成 SnO<sub>2</sub>，因此這些以 SnO 為骨架的聚合膠體可能會比 Sn(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2-x</sup> 更穩定

的存在，而不致被氧化。因此在後續的處理中，pH 值的增加並不會造成膠體中錫離子的氧化；反而會促使縮合反應的進行生成沈澱。只有那些殘存的 Sn(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2-x</sup> 才會因 pH 值的增加和熱處理而氧化。這也說明了何以老化時間的增加，除了能降低 Sn(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2-x</sup> 的濃度，還能減少 SnO<sub>2</sub> 雜質的生成。這些膠體所顯現的顏色是帶點黃色的，和我們所熟知的 SnO.xH<sub>2</sub>O 粉體非常類似。

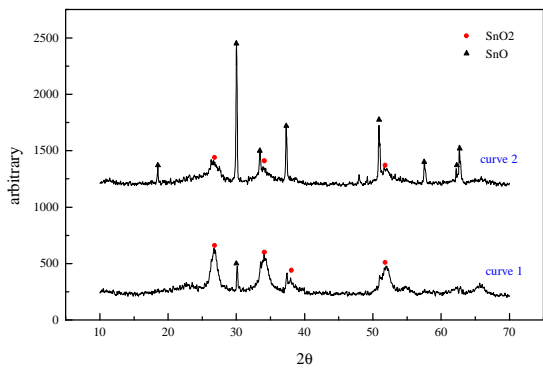
最後，老化時間的增加不僅能使膠體之間進行縮合而生成更多的 SnO，而經過水熱處理後更可以得到高結晶度的 SnO 粉體。將本研究所製備的 SnO 粉體進行循環伏安的測試，其氧化還原的行為在 0~1.5V 之間發生，如圖六所示。接下來將繼續進行充放電的實驗，並嘗試 SnO 與石墨複合材料的製備與測試。

#### 肆、參考文獻

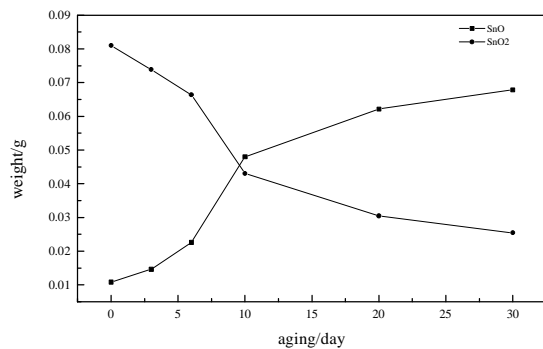
1. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science*, **270**, 590 (1995).
2. R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, No.7, 2009 (1990).
3. J. Wang, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, "Behavior of some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **133**, No.3, 457 (1986).
4. A. M. Wilson, and J. R. Dahn, "Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, No.2, 326 (1995).
5. Ian A. Courtney and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, No.6, 2045 (1997).
6. J. S. Ogden and M. T. Ricks, "Matrix Isolation Studies of Group IV oxides. III. Infrared Spectra and Structures of SnO, Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>," *J. Chem. Phys.*, **53**, 896 (1970).



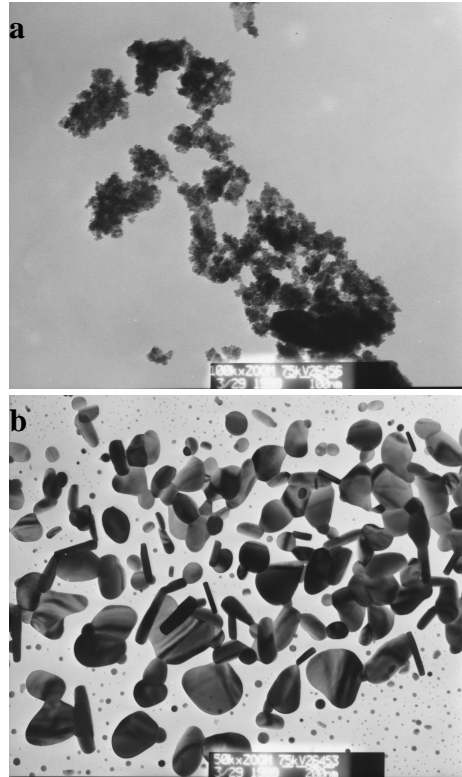
圖一. 水熱法製備一氧化錫標準製程流程圖



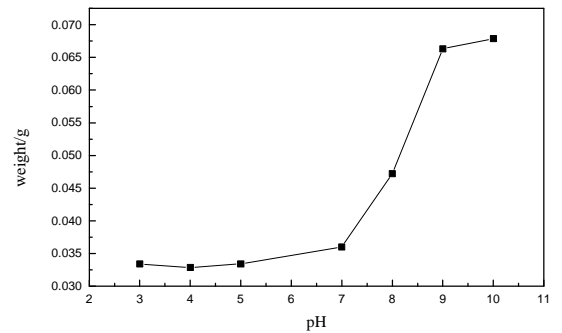
圖二. 不同老化時間產物的 XRD 比較圖 curve 1) 未經老化處理, curve 2) 經過十天的老化



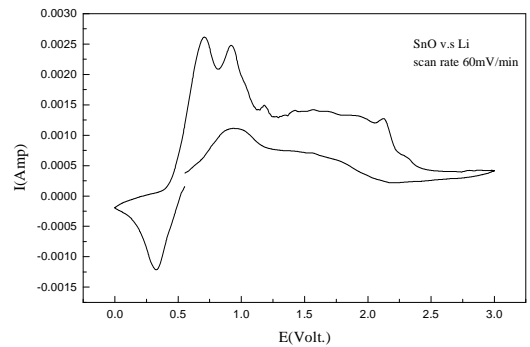
圖三. 老化時間對 SnO 與 SnO<sub>2</sub>(雜相)生成量的影響



圖四. 經過老化處理所製得 SnO 粉體的 TEM  
圖 a) 老化十天, b) 老化三十天



圖五. 經由不同 pH 值處理對 SnO 生成量的影響



圖六. SnO v. s Li 之循環伏安圖

