

文章编号: 1006-3471(2003)01-0087-06

# 锂离子电池中 $\text{SnCu}_x/\text{CM S}$ 复合材料的制备

刘宇\*, 解晶莹, 杨军, 王可, 王保峰

(中科院上海微系统与信息技术研究所能源科学与技术室, 上海 200050)

**摘要:** 将亚微米  $\text{SnCu}_x$  合金颗粒分布于中间相碳微球 (CM S) 载体表面构成的复合材料, 电化学测试表明其制备的电极可逆比容量  $390 \text{ mA h g}^{-1}$ , 相对单纯 CM S 电极提高 26%; 第二次循环后电极充放电效率接近 100%, 循环 30 次后容量衰减率低于 5%. 复合材料的电化学性能受合金含量、合金颗粒与载体间的结合强度, 合金颗粒在载体表面的分布均匀程度, 以及合金颗粒尺寸等因素影响. 该类复合材料可作为锂离子电池中的负极.

**关键词:** 合金; 中间相碳微球; 复合电极; 锂离子电池

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

目前锂离子电池生产中负极仍以石墨类材料为主, 但石墨的比容量十分有限 (理论比容量  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ). 可储锂材料的研究取得了很大的进展, 如 Al, Sn, Si, Sb 等可储锂材料<sup>[1, 2]</sup>的储锂容量远大于石墨, 如  $\text{Li}_4\text{Sn}$  的比容量为  $978 \text{ mA h g}^{-1}$ . 但由于锂的电化学嵌脱引起该类材料严重的体积效应, 导致电极机械稳定性恶化, 活性物质丧失电接触, 循环性能下降, 从而严重影响了该类材料的应用. 研究发现采用超细尺寸的合金, 或采用复合相体系, 能较大地提高电极循环性能<sup>[3, 4, 5]</sup>.

由于石墨类材料在嵌脱锂中具有非常小的体积效应 (9%), 且具有较为松软的结构, 将合金与石墨类碳材料复合, 能有效地抑制合金严重的体积效应. 报道的制备方法如采用凝胶法, 利用金属的盐共沉积还原, 气相沉积, 在碳材料表面镀上一层致密的合金等<sup>[6, 7]</sup>, 但循环性能和容量都有待进一步提高. 本文采用固相反应, 得到了优于报道过的实验结果. 我们发现制备的复合材料结构稳定中有几方面影响因素: 如合金含量, 合金颗粒大小, 合金颗粒能否均匀分布在载体材料表面或其中, 合金颗粒与载体材料之间的结合是否足够强等.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{SnCu}_x/\text{CM S}$ 复合材料制备

试剂中间相碳微球 (CM S) 粉末, 平均粒径  $16 \mu$  (上海杉杉科技公司), 2-乙基己酸铜 (美国 Aldrich 公司), 二丁基二月桂酸锡盐 (上海试剂总厂).

收稿日期: 2002-04-15, 修订日期: 2002-06-03

\* 通讯联系人, Tel: (86-21) 62511070-8912; E-mail: liuyu@mail.sim.ac.cn

将 2-乙基己酸铜盐溶于四氢呋喃(THF),按计量比与 2-乙基己酸锡(II)混合均匀,缓慢加入 CM S 粉末,混合均匀后,于 80 ℃ 下彻底除去四氢呋喃,将混合物移入密封石英管中,(管内有流动的 H<sub>2</sub> 4.9%,Ar 混合气体保护),置于控温炉中快速升温到 450 ℃,反应时间 20~30 min.反应结束后在保护气氛下速降至室温.得到的产物呈灰黑色,放入研磨中反复研细,备用.

## 1.2 电化学性能测试

电化学性能测试采用美国 Arbin 多通道锂离子电池测试仪

按照重量比称上述制备的复合材料(活性物质)88%,导电乙炔黑 4%,聚偏氟乙烯(PVDF)8%(PVDF 事先溶于 NMP 溶液),混合加热搅拌后调制成浆料.将浆料倒于水平放置的 Cu 箔上,以特制的刮刀进行涂布.涂好的极片放入烘箱中烘干,温度 60~80 ℃,烘干后取出成型压片,压力 1MPa.极片放入真空烘箱中干燥,温度 130 ℃ 左右,时间 2 h.烘干后极片厚度在 60μm~80μm(不包括 Cu 箔的厚度).

极片干燥后以金属 Li 为对电极作成扣式电池,在手套箱中进行装配(O<sub>2</sub><1×10<sup>-6</sup>,H<sub>2</sub>O<1×10<sup>-6</sup>),电解液为 LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC(1:1,Vol).充放电电流密度为 0.2 mA·cm<sup>-2</sup>,截止电压 1.5V 以下.本文中由实验电极与金属锂组成的半电池体系,充电状态对应于锂的脱出,放电状态对应于锂的嵌入.

## 2 结果和讨论

据上述,当金属离子有机化合物在还原气氛的保护下升到一定温度后,Cu<sup>2+</sup>首先还原,沉积到 CM S 球体表面.随着温度进一步上升,Sn<sup>2+</sup>还原为 Sn,并与 Cu 形成 Sn<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub> 合金.此过程中还有少量的 Sn 或 Cu 单独沉积在 CM S 球体表面,不形成合金.若严格控制实验条件,所制备的合金颗粒大部分为亚微米尺寸(<0.8 μm).图 1 为合金含量为 42%的复合材料粉末扫描电镜.如图,可明显看到还原的合金颗粒(亮点)均匀地分布在 CM S 球体表面,同时也有少量合金团聚成较大的颗粒,出现在 CM S 球体周围.XRD 图谱(图 2)证明了合金材料中 Sn,Cu,Sn<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub> 等的几相共存,由图 2-a,即可分别看到石墨 Sn<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub> 相以及 Sn,Cu 单质等的各个衍射峰.此外还有一些无定形部分,乃系有机化合物分解后沉积的碳物质.

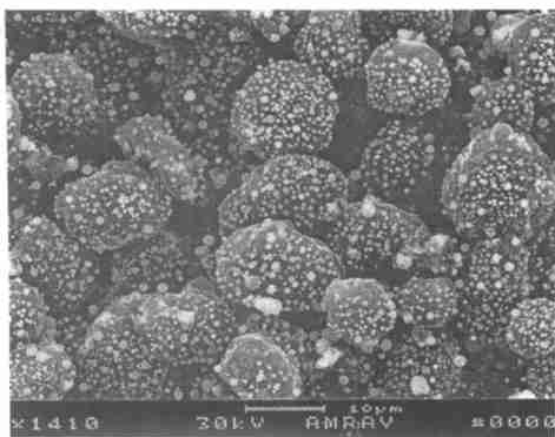


图 1 SnCu<sub>x</sub> 合金含量为 42%的 SnCu<sub>x</sub>/CM S 复合材料粉末扫描电镜

Fig. 1 SEM image of SnCu<sub>x</sub>/CM S composite powder containing 42% SnCu<sub>x</sub>.

金属离子高温还原时,有机化合物因分解而产生的部分碳类物质会伴随还原后的金属颗

粒一起沉积到 CM S 球体表面 这些碳物质紧密包裹住合金小颗粒, 形成一层碳材料保护层, 增加了合金与 CM S 载体表面的结合, 在锂的嵌入、脱出时既能有效防止合金颗粒因体积膨胀而导致与载体表面的脱离; 也能有效防止其于充放电过程中的团聚 这样的结构还能明显增强材料的机械稳定性, 从而提高复合电极的循环稳定性 与纯 CM S 电极相比, 合金的引入将在不同程度上提高了复合电极的容量 适宜的合金含量是决定复合材料容量和循环稳定性的关键因素, 即如图 3 所示, 含量过高的对电极的循环稳定性反起负面影响 这是因为, 在合金过程中过多的合金不仅容易产生团聚, 而且体积效应相当严重 此外, 还会造成还原时颗粒分布过密, 此时单纯的碳载体材料已无法抑制住其体积效应 综上两方面因素, 复合材料中 SnCu<sub>x</sub> 含量以 42 % 左右最为适宜(见图 3). 当充放电的截止电位在 1.5 V 以下时, 经过 30 次循环后, 该复合电极的可逆容量衰减仅小于 5 %, 基本上与空白 CM S 电极的循环性接近 从 XRD 图谱(图 2-b)可以看到, 经过 30 次循环放电之后, 仍然可以明显看到合金相减

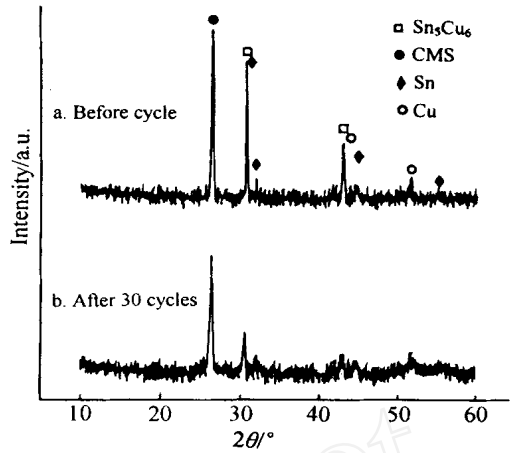


图 2 SnCu<sub>x</sub>/CM S 复合材料的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns for SnCu<sub>x</sub>/CM S composite material powder

少 从 XRD 图谱(图 2-b)可以看到, 经过 30 次循环放电之后, 仍然可以明显看到合金相减

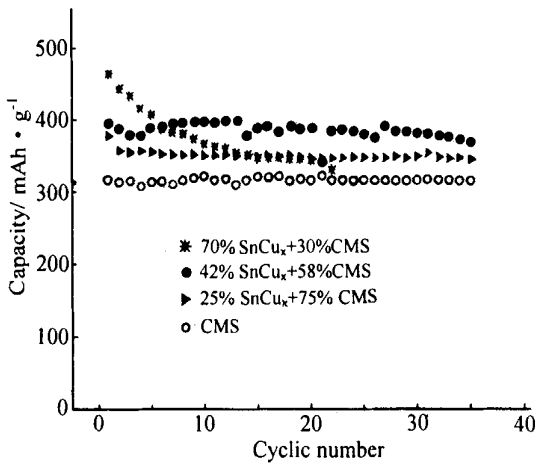


图 3 SnCu<sub>x</sub> 合金/CM S 复合电极与空白 CM S 电极的循环性能比较

Fig. 3 Cycling performance of SnCu<sub>x</sub>/CM S composites and CM S electrodes

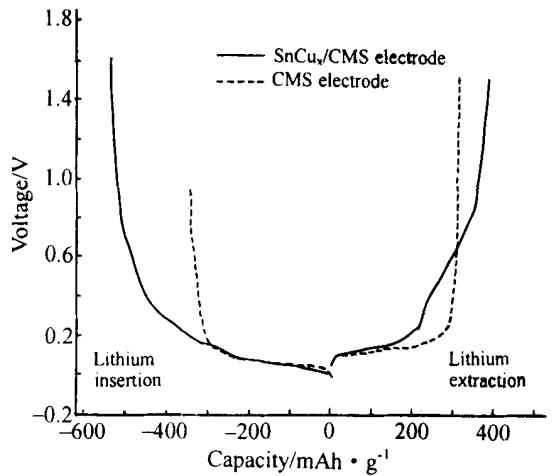


图 4 SnCu<sub>x</sub>/CM S 复合负极与 CM S 电极的首次充放电曲线比较

Fig. 4 The first cycle profile for CM S and SnCu<sub>x</sub>/CM S composite electrodes

弱的衍射峰存在,表明此时的合金有从结晶形向无定形转化的趋势

合金电极的循环稳定性与合金颗粒大小紧密相关,颗粒越小( $< 0.1 \mu\text{m}$ ),相对体积效应越小,颗粒尺寸以 $< 1 \mu\text{m}$ 最为适宜。合金的颗粒大小与加热时间有一定关系,加热时间过长会导致部分还原后的金属颗粒团聚,时间不足则可能出现金属有机化合物分解还原不充分。而由本文制备的复合电极,其可逆容量达到 $390 \text{ mA h g}^{-1}$ ,较之纯CM S电极提高将近26%。且其循环性能远大于文献[3]报道结果

图4是 $\text{SnCu}_x/\text{CM S}$ 复合电极与空白CM S电极的首次充放电曲线比较。从图中可以看出充放电曲线具有 $\text{SnCu}_x$ 合金与CM S材料各自典型的充放电特征。锂嵌入时空白CM S电极在0.75 V左右出现不明显的一个小平台,该平台在第二次循环时消失,对应第1次循环时在CM S电极表面形成的SEI膜,空白CM S电极可逆嵌脱锂电位基本在0.25 V以下,该电位范围提供了CM S电极可逆嵌脱锂容量的主要部分;锂嵌入时复合电极从1.6 V开始,一直到0.25 V左右出现很平缓的倾斜平台,这部分平台的形成伴随着 $\text{Li-Sn}_5\text{Cu}_6$ 的合金化过程,锂嵌入时在0.75 V左右复合电极表面同样有SEI膜的形成,但与合金化的电位平台相比不明显。锂脱出时复合电极从0.25 V到1.0 V区间,是比较明显的 $\text{Li-Sn}_5\text{Cu}_6$ 合金化的可逆过程,0.25 V以下则基本是CM S提供的锂脱出容量。图中看出复合电极嵌脱锂容量明显大于空白CM S,这部分容量的增加完全是 $\text{Sn}_5\text{Cu}_6$ 合金,及少量Sn可逆嵌脱锂的结果。结果表明:复合电极中0.25 V以下的嵌脱锂容量主要由CM S部分提供,高于0.25 V以上嵌脱锂容量主要由合金提供,复合电极容量相比空白CM S电极提高的部分也主要发生在高于0.25 V范围。计算表明,合金的掺入增加了电极第1次不可逆容量(见表1),随着合金量的减少,复合电极首次充放电效率相应提高,以后每次循环的效率与纯合金电极每次循环的效率相近,说明在复合电极中影响第1次循环后的充放电效率主要是掺入合金的材料特性决定的。

表1  $\text{SnCu}_x/\text{CM S}$ 复合电极与空白CM S电极的首次充放电效率及容量衰减率(与初始脱锂容量相比)比较

Tab 1 The efficiency at the first cycle and capacity retention at the 30<sup>th</sup> cycle (vs lithium extraction at the first cycle) for  $\text{SnCu}_x/\text{CM S}$  composite and CM S electrodes

	CM S	$\text{SnCu}_x/\text{CM S}$
Lithium insertion capacity at the first cycle/ $\text{mA h g}^{-1}$	347	536
Lithium extraction capacity at the first cycle/ $\text{mA h g}^{-1}$	310	390
Coulombic efficiency at the first cycle/%	89	73
Capacity retention after the 30th cycle/%	100	95

实验表明,对复合电极和CM S电极,两者在第1次循环时的充放电效率都低于90%,随着循环次数的增加,两种电极的充放电效率迅速接近100%(见表1)。

此外电流密度的变化对复合电极充放电容量的影响也并不明显。计算表明, 在  $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  到  $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度范围内, 电极的嵌锂容量变化小于 1 %。

### 3 结 论

以亚微米  $\text{SnCu}_x$  合金颗粒分布于碳微球 (CM S) 载体表面的复合材料, 其可逆比容量相对于纯 CM S 电极提高 26 %, 达到  $390 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 该复合材料电极的充放电效率可接近 100 %, 循环 30 次后容量衰减率低于 5 %。复合材料在一定程度上成功抑制了合金电化学嵌脱锂过程中的体积效应, 可用作锂离子电池中的负极。

## Fabrication of $\text{SnCu}_x/\text{CM S}$ Composite Materials for Lithium-ion Batteries

LIU Yu\*, XIE Jing-ying, YANG Jun, WANG Ke, WANG Bao-feng  
(Energy Science and Technology Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The composite materials were prepared by sub-micro  $\text{SnCu}_x$  particles depositing on the surface of Carbonaceous Mesoporous Spherules (CM S). Electrochemical cycling tests showed that coulombic efficiency of the electrodes prepared by the composite materials was near 100 % after second cycle and the capacity dropped less than 5% after the 30<sup>th</sup> cycle, versus  $390 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  special capacity, improving 26 % special capacity of pure CM S electrode. The electrochemical performance of the composite materials is depended strongly on the alloy content in the composite, the adhesive strength between alloy particles and CM S matrix, the distribution of particles on the surface of CM S and the particle size of alloy. The composite material can be applied as the anode of lithium ion batteries.

**Key words:** Alloy, Carbonaceous mesoporous spherules, Composite electrode, Lithium ion batteries

### References:

- [1] Fauteux D, Koksang R. Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium [J]. J. Appl. Electrochem, 1993, 23: 1~ 10
- [2] Maskell W C, Owen J R. Cycling behavior of thin film LiAl electrodes with liquid and solid electrolytes [J]. J. Electrochem. Soc, 1985, 132: 1602~ 1605

- [3] Yang J, Takeda Y, Manishi N, et al SnSb<sub>x</sub>-based composite electrodes for lithium ion cells[J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 175~ 180
- [4] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. Copper-tin anodes for chargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system [J]. J. Power Sources, 1999, 81~ 82: 383~ 387.
- [5] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. Li<sub>x</sub>Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (0 < x < 13): An intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 1999, 7: 307~ 309
- [6] Shi L, Lu H, Li W, et al Electrochemical performance of nano-SnSb alloy deposited on carbon as anode active materials for Li ion batteries[C]. Proceedings of the 7th Asian Conference on Solid State Ionics, Fuzhou, China, 2000, 357~ 360
- [7] Lee J Y, Zhang R F, Liu Z L. Dispersion of Sn and SnO on carbon anodes[J]. Journal of Power Sources, 2000, 90: 70~ 75

www.cnki.net