Journal of Electrochemistry

Volume 9 | Issue 1

2003-02-28

Fabrication of SnCu_x/CMS Composite Materials for Lithium-ion Batteries

Yu LIU

Jing-ying XIE

Jun YANG

Ke WANG

Bao-feng WANG

Recommended Citation

Yu LIU, Jing-ying XIE, Jun YANG, Ke WANG, Bao-feng WANG. Fabrication of SnCu_x/CMS Composite Materials for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003, 9(1): 87-92. DOI: 10.61558/2993-074X.1490

Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss1/16

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2003)01-0087-06

锂离子电池中 SnCux /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 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 mA hg⁻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 该类复合材料可用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 mA hg⁻¹).可储锂材料的研究取得了很大的进展,如A l, Sn, Si, Sb 等可储锂材料^[1,2]的储 锂容量远大于石墨,如L i₄ 4Sn 的比容量为 978 mA hg⁻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^[3,4,5].

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^[6,7],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 SnCu_x/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 μ(上海杉杉科技公司), 2-乙基已酸铜(美国 A ldrich 公司), 二丁基二月桂酸锡盐(上海试剂总厂).

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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-乙基已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 H₂ 4 9%, A r 混合气体保护), 置于控温炉中快速升温到 450 ,反应时间 20~30 m in 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

12 电化学性能测试

电化学性能测试采用美国 A rbin 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2h 烘干后极片厚 度在 60µ~80µ(不包括Cu 箔的厚度).

极片干燥后以金属L i 为对电极作成扣式电池, 在手套箱中进行装配 (O₂< 1 × 10⁻⁶, H₂O < 1 × 10⁻⁶), 电解液为L iPF₆/EC: DEC (1 1, Vol). 充放电电流密度为 0.2 mA · cm⁻², 截止 电压 1.5 V 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, Cu²⁺ 首先还原, 沉积到 CM S 球体表面 随着温度进一步上升. Sn²⁺ 还原为 Sn. 并与 Cu 形成 Sn₅Cu₆ 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 μ). 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, Sn₅Cu₆ 等的几相共存, 由图 2a. 即可分别看到石墨 Sn₅Cu₆ 相以及 Sn₅Cu 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_x 合金含量为 42 % 的 SnCu_x /CM S 复 合材料粉末扫描电镜
- Fig 1 SEM in age of SnCu_x/CM S composite pow der containing 42 % SnCu_x

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, 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 3 SnCu_x 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_x/CM S compo-sites and CM S electrodes



Fig 4 The first cycle profile for CM S and SnCu_x/CM S composite electrodes

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 μm),相对体积效应 越小,颗粒尺寸以< 1 μm 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 mA hg⁻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 $SnCu_{*}$ /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 $SnCu_{*}$ 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 SE I 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 L i-Sn₅Cu₆ 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 SE I 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L i-Sn₅Cu₆ 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 Sn_5Cu_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 SnCu_x /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^{th} cycle (vs lithium extraction at the first cycle) for SnCu_x/CM S composite and CM S electrodes

	CM S	$SnCu_x/CM S$
L ithium insertion capacity at the first cycle/mA hg ^{-1}	347	536
Lithum extraction capacity at the first cycle/ $mAha^{-1}$	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).

2

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 mA · cm⁻²到 0.8 mA · 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 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 mA hg⁻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,可用作为锂离子电池中的负极

Fabrication of SnCu_x/CM S Composite M aterials for L ith ium - ion Batteries

L U Yu^{*}, X IE Jing-ying, YAN G Jun, WAN G Ke, WAN G Bao-feng

(Energy Science and Technology Laboratory, Shanghai Institute of M icrosystem and Information Technology, Chinese A cadeny of Sciences, Shanghai 200050, China)

A bs tract: The composite material were prepared by submicro SnCu_x, particles depositing on the surface of Carbonaceous M esophase Spherules (CM S). Electrochemical cycling tests show ed that coulom bic 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^{th} cycle, versus 390 mA hg⁻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 addhesive 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

Keywords: Alby, Carbonaceous mesophase spherules, Composite electrode, Lithium ion batteries

References:

- Fauteux D, Koksbang R. Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium [J]. App1 Electrochem, 1993, 23: 1~ 10
- [2] MaskellW C, Owen J R. Cycling behavior of thin film L iA l electrodes with liquid and solid electrolytes
 [J] J. Electrochem. Soc, 1985, 132: 1602~ 1605.

- [3] Yang J, Takeda Y, Inanishi N, et al SnSb_x-based composite electrodes for lithium ion cells [J] Solid State Ionics, 2000, 135: 175~ 180
- [4] Kepler K D, V aughey 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, V aughey J T, Thackeray M M. L i_xCu₆Sn₅ (0< x< 13): An intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries[J] Electrochemical and Solid-state Letters, 1999, 7: 307~ 309.
- [6] ShiL, Lu H, LiW, et al Electrochem ical performance of nano-SnSb alloy deposited on carbon as anode active materials for Li ion batteries[C] Proceedings of the 7th A sian 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.