

2009-02-28

Nano-Sn/Hard Carbon Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries

Bing-kun GUO

Jie SHU

Kun TANG

Ying BAI

Zhao-xiang WANG

Li-quan CHEN

Recommended Citation

Bing-kun GUO, Jie SHU, Kun TANG, Ying BAI, Zhao-xiang WANG, Li-quan CHEN. Nano-Sn/Hard Carbon Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 5-8.

DOI: 10.61558/2993-074X.1943

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/2>

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.

纳米锡 / 硬碳复合材料作为嵌锂负极的研究

郭炳焜, 舒杰, 唐堃, 白莹, 王兆翔*, 陈立泉

(中国科学院物理研究所固态离子实验室, 北京 100190)

摘要: 利用金属铁和钴纳米颗粒的催化活化作用, 制备了多孔硬碳球. 应用聚焦离子束切割技术, 观察到扩孔后的硬碳球中充满彼此连通的发达中孔. 在此多孔硬碳球中填入纳米锡 (Sn) 颗粒, 对复合材料的电化学性能进行了测试.

关键词: 多孔硬碳球; 纳米 Sn 复合; 负极; 锂离子电池

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

低温热解碳是一种重要的锂离子电池负极材料. 硬碳材料的无序结构使它在充放电过程中具有高的循环稳定性. 然而, 硬碳材料的比容量偏低, 难以满足高容量电池对负极材料的要求.

金属锡可以和金属锂形成合金 $\text{Li}_{14}\text{Sn}^{[1]}$, 是一种很有前途的高容量负极材料. 然而, 在充放电循环过程中锡的体积变化极大, 导致其容量迅速衰减. 纳米化虽然能在一定程度减少充放电过程 Sn 颗粒的体积变化, 但是 Sn 纳米颗粒的团聚和颗粒间的电接触恶化, 导致容量迅速衰减. 如将纳米颗粒钉扎在多孔硬碳表面或镶嵌在多孔碳内部, 即能有效抑制纳米颗粒的团聚^[2-3]. 杨瑞枝等^[4]将 C_{60}O_4 纳米颗粒镶嵌在多孔硬碳球表面, 得到了较好的效果. 但由于该纳米活性材料主要分布在硬碳材料的表面, 镶嵌量偏低, 因此, C_{60}O_4 / HCS 复合材料的比容量仍然不够高.

本文分别以 Fe 和 Co 作催化剂, 利用水蒸气对硬碳球 (HCS) 作催化扩孔, 得到多孔硬碳球^[5-6]. 然后, 将活性材料纳米 Sn 颗粒装入到多孔硬碳球中, 制成纳米 Sn / 多孔硬碳复合材料, 用作锂离子电池负极材料.

1 实验部分

以蔗糖为碳源, 采用水热法制备硬碳球

(HCS)^[7]. 预先在原料蔗糖中加入硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 或硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 作为扩孔催化剂. 制备的 HCS 直径在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间. 以氩气作载气, 在密封的管式炉中 900°C 水气活化 2 h 使 HCS 扩孔. 将扩孔后的 HCS 放入 SnCl_4 的乙醇溶液中并搅拌均匀. 随后, 将混合物放在水热釜中在 140°C 处理 5 h. 以去离子水反复清洗, 过滤所得产物, 将得到的固体放入管式炉中在 900°C 的氩氢还原气氛中处理 3 h 得到纳米 Sn 填充 镶嵌的多孔硬碳复合材料. 为了防止纳米 Sn 在空气中氧化, 利用乙炔裂解在 Sn / HCS 复合材料表面包覆一层软碳, 得到复合材料 HCS-Sn-C. 样品的结构和形貌分别用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪、JEM-2010 透射电镜和 XL30S-FEG 扫描电镜分析.

按质量比 90:5:5 将以上制备的复合材料粉末、导电剂碳黑及粘结剂聚四氟乙烯 (PVDF) 均匀混合, 加入溶剂 N 甲基吡咯烷酮制成浆料, 均匀涂敷在铜箔上. 将干燥后的电极片裁剪成 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的正方形, 在 120°C 干燥 12 h 以上. 上述正方形极片作为工作电极, 金属锂为对电极, 聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400) 为隔膜, $1 \text{ mol/L LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC} (1:1)$ 作电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成实验电池. 在室温下用 Land (武汉) 充放电仪作恒流充放电测试, 电流密度为 0.1 mA/cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 硬碳球的表征

图 1 示出硬碳球及含有催化剂 Fe 的硬碳球样品 HCS-Fe 的 XRD 图谱. 由图可见, HCS-Fe 样品的碳 (002) 衍射峰比纯硬碳样品的更加明显, 说明加入催化剂提高了碳的石墨化程度. 另外, 从图 1 中出现了很强的铁的衍射峰, 表明经过碳化后, 前驱体掺入的 Fe 元素已被碳还原, 并以单质形式存在于硬碳球中.

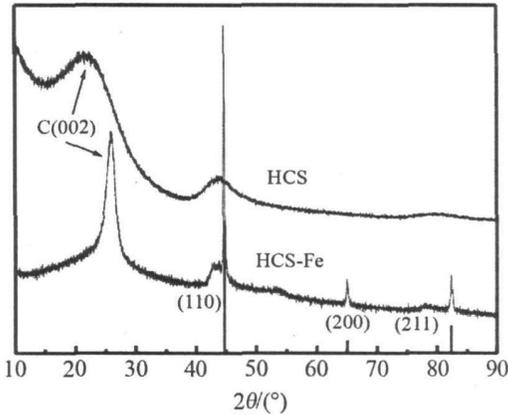


图 1 硬碳球 (HCS) 与含 Fe 硬碳球 (HCS-Fe) 的 XRD 图谱
Fig 1 Comparison of the XRD patterns for HCS and HCS-Fe

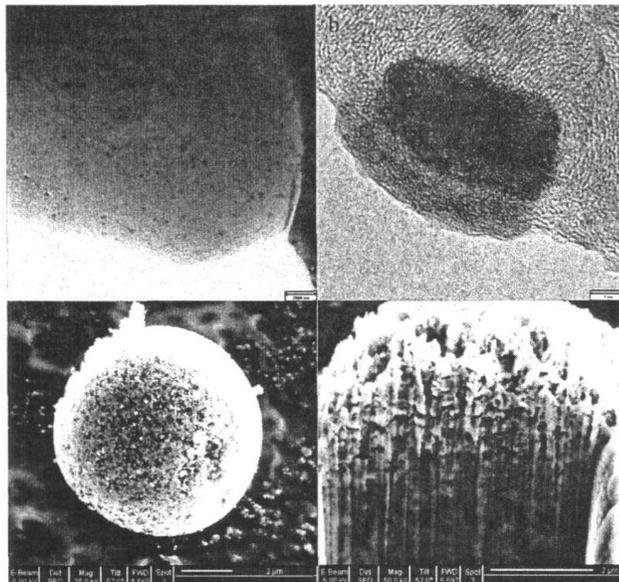
射电镜照片. 可以看出, HCS-Fe 中的铁颗粒直径在 10~20 nm 之间, 而且分散均匀. 高分辨透射电镜照片则显示, 在铁颗粒的周围存在一些有序区域. 这是由于碳化过程中, 铁颗粒促使碳有序排列形成的, 即铁的加入使硬碳趋于石墨化. 这与 XRD 测试结果一致. 同样, 在 HCS-Co 中也观察到了类似的结果. 本文主要以 HCS-Fe 为例说明.

图 2c, d 是经过水气活化处理后的 HCS-Fe 样品的扫描电镜照片. 经过扩孔后的 HCS-Fe 样品表面变得非常粗糙. 以聚焦离子束将 HCS-Fe 样品切割开后, 用扫描电镜原位观察到在 HCS-Fe 内部也充满彼此连通的通道, 通道的直径大多分布在 20~40 nm 之间. 这说明, 通过预先掺入金属催化剂, 可以制备中孔丰富的多孔硬碳材料. 已经有很多关于通过金属催化气产生中孔的机理的报道^[5-6]. 一般认为, 金属是氧的传递媒介, 催化活化反应主要集中在金属微粒的周围, 金属微粒打洞前进, 产生中孔. 由图 2d 和 b 可以看出, 扩孔后的 HCS-Fe 内部孔洞的直径在 20~40 nm 之间, 比铁颗粒的直径 (在 10~20 nm 之间) 稍大.

2.2 HCS-Sn-C 负极的电化学性能

图 3 示出装填有 Sn 纳米颗粒的硬碳球 (HCS-Sn-C) 负极在 0.0~2.5 V 电位区间的恒电流循环性能. 与单质 Sn 的循环性能相比^[8], 将 Sn 纳米颗

图 2a, b 是经过离子减薄后 HCS-Fe 样品的透



(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnk>
图 2 HCS-Fe 的 TEM 图 (a, b) 和 HCS-Fe 活化后的 SEM 照片 (c, d)

Fig 2 The TEM images of HCS-Fe (a, b) and SEM images of HCS-Fe after water vapor disposal (c, d)

粒填入 HCS 中可有效抑制了 Sn 的储锂容量衰减. 经过 30 次循环后, 复合材料的容量还保持在 400 mAh/g. 这是因为填入到多孔硬碳球中的 Sn 颗粒受到硬碳球孔的限制, 难以互相靠近而发生团聚, 从而显著改善了 Sn 的循环性能.

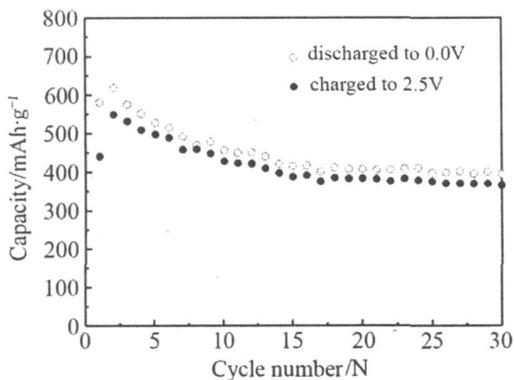


图 3 HCS-Sn-C 负极在 0.0~2.5V (相对于 Li) 电位区间的循环性能变化

Fig 3 The cycling performance of the HCS-Sn-C anode discharge 0.0~2.5V vs Li

图 4 是 HCS-Sn-C 活性材料在 0.0~3.0 V 间前 3 次循环的充放电曲线及其首次充电至 2.7 V 和 3.0 V 的红外光谱. 图 4a 示出, 首次充电时, 在 2.8~3.0 V 之间出现两个平台, 两平台的总充电容量为 80 mAh/g. 首次循环效率达到 95%. 但对多孔 HCS-Fe 的 0.0~3.0 V 的充放电测试中并未观察到此现象. 这说明, 充电平台的出现和首次循

环效率的提高是由填入的 Sn 纳米颗粒引起的.

红外光谱分析表明, 与首次充电到 2.7 V 的样品相比, 充电到 3.0 V 的样品中表征烷基酯锂 (ROCO₂Li) 对应的 790 和 1664 cm⁻¹ 的两个特征吸收峰消失了. 有文献报道, ROCO₂Li 是固体电解质膜 (SEI) 的主要成分之一^[9-11]. 因而可以认为, 上述特征峰的消失是由于该放电过程中在电极表面形成的 SEI 膜发生了分解所致. 而图 4a 出现的两个充电平台也与 SEI 膜的分解相关. 含锂 SEI 膜的分解将由于生成 SEI 膜而消耗的一部分锂离子重新回馈到对电极上, 因而材料的首次库仑效率显著提高. 但是, 一般 SEI 膜是很难在这么低的电位就发生如此明显的分解. 因此, 这里 SEI 膜的分解应该和纳米颗粒 (纳米 Sn) 的高活性有关. 不过, 这种现象只出现在首次充电过程中. 实验表明, 第 2 次循环的循环效率降为 70% 左右. 这可能是经过一次充放电后, 处于硬碳材料表面的纳米 Sn 颗粒由于不受束缚而发生团聚, 导致活性降低, 无法再次引起 SEI 的分解. 这也说明, 当纳米颗粒的尺寸小到一定程度的时候, 就 (可能) 会有足够高的活性促使 SEI 分解. 从第 3 周开始, 复合材料的库仑循环效率都在 98% 以上.

纳米锡对烷基酯锂的催化分解作用不仅提高了复合材料首次循环的库仑效率, 而且这种催化现象对于完整理解其它催化剂的催化机理, 甚至在发现新的储锂机制和新的电极材料方面也都具有重要的科学意义.

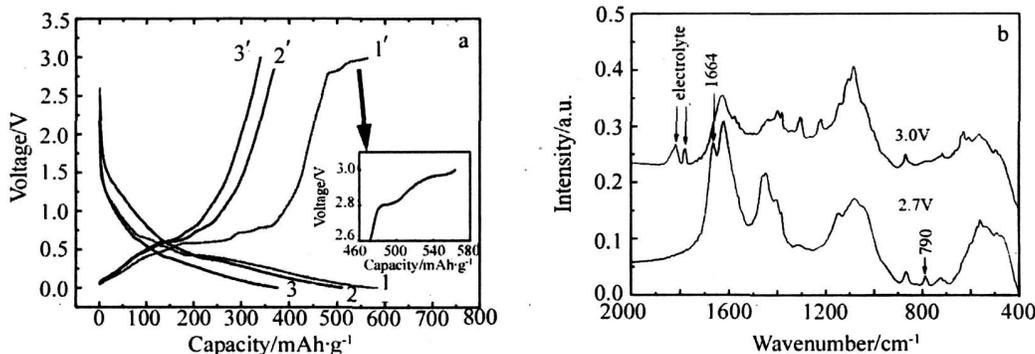


图 4 HCS-Sn-C 在 0.0~3.0V 间循环前 3 周的充放电曲线 (a 内插图为电位曲线的局部放大结果) 和首次充电到 2.7V 和 3.0V 时的红外光谱图 (b)

Fig 4 Voltage profiles of the HCS-Sn-C electrode in the first three cycles (a the inset is for the high-potential charge plateaus in the first cycle) and the FTIR spectra (b) of the HCS-Sn-C electrode discharged to 0.0V and then charged to 2.7V and 3.0V, respectively

3 结 论

利用在前驱体材料中加入金属元素的方法, 借助金属微粒对碳气化反应的催化活化作用, 成功制备出具有发达中孔的硬碳球. 在多孔硬碳球中装入 Sn纳米颗粒, 得到了电化学性能优异的碳锡复合负极材料. 由于纳米 Sn颗粒的催化作用, 引起 SEI在首次充电过程中分解, 并使该复合材料的首次效率达到 95%.

参考文献 (References):

[1] Egashira M inato Takatsuji H ideyasu Okada Shigeto et al Properties of containing Sn nanoparticles activated carbon fiber for a negative electrode in lithium batteries [J]. Journal of Power Sources 2002, 107, 56-60.

[2] Li Hong Wang Qing Chen Li-quan et al Nanosized SnSb alloy pinning on hard non-graphitic carbon spherules as anode materials for a Li ion battery [J]. Chemistry of Materials 2002, 14, 103-108.

[3] Wu Xiao-dong Wang Zhao-xiang Chen Li-quan et al Surface compatibility in a carbon alloy composite and its influence on the electrochemical performance of Li/ion batteries [J]. Carbon 2004, 42, 1965-1972.

[4] Yang Rui-zhi Wang Zhao-xiang Liu Jian-yong et al Nano C₆₀O₄ particles embedded in porous hard carbon spherules as anode material for Li-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters 2004, 7, A496-A499.

[5] Marsh H. Diez M. A. Kuo K. et al Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity [J]. Kluwer Academic Publishers 1991, 205-206.

[6] Liu Zhi-chang Ling Li-cheng Lu Chun-xiang et al Study on mechanism of mesopore formation of pitch-based spherical activated carbon using iron as catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2000, 4, 320-323.

[7] Wang Qing Li Hong Chen Li-quan et al Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores [J]. Carbon 2001, 39, 2211-2214.

[8] Choi Wanuk Lee Jeong-yong Jung Bok-hwan et al Microstructure and electrochemical properties of a nanometer-scale tin anode for lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Sources 2004, 136, 154-159.

[9] Aurbach D. Markovsky B. Weissman I et al On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries [J]. Electrochimica Acta 1999, 45, 67-86.

[10] Wang Zhao-xiang, Huang Xue-jie, Chen Li-quan. Characterization of spontaneous reactions of LiC₆O₂ with electrolyte solvent for lithium-ion batteries [J]. Journal of Electrochemical Society 2004, 151, A1641-A1652.

[11] Guo Bing-kun, Shu Jie, Tang Kun et al Nano-Sn/hard carbon composite anode material with high initial coulombic efficiency [J]. Journal of Power Sources 2008, 177, 205-210.

Nano-Sn/Hard Carbon Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries

GUO Bing-kun, SHU Jie, TANG Kun, BAI Ying, WANG Zhao-xiang*, CHEN Li-quan

(Laboratory for Solid State Ionics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The tin (Sn) nano particles were embedded into the mesopores of hard carbon spherules (HCS) to form a composite anode material for lithium ion batteries. The structure of the obtained composite was characterized by X-ray diffraction (XRD) while its electrochemical performances were evaluated with galvanostatic cycling. It is found that the embedding Sn nanoparticles into porous HCS not only result in a composite material with high lithium storage capacity and capacity retention, but also increase the initial coulombic efficiency of the composite. Based on the infrared spectroscopic analysis, the enhanced initial coulombic efficiency is attributed to the inductive decomposition of the ROCO₂Li species in the solid electrolyte interphase (SEI) layer by the tin nanoparticles in the composite.

Key words: porous hard carbon spherules; tin; composite; anode; lithium ion battery