

2009-02-28

Synthesis, Characteristics and Electrochemical Performance of Nano-sized SnCo/Graphite Composites as Anode for Lithium Ion Batteries

Jin-shu CAI

Ling HUANG

Fu-sheng Ke

Shi-gang SUN

Recommended Citation

Jin-shu CAI, Ling HUANG, Fu-sheng Ke, Shi-gang SUN. Synthesis, Characteristics and Electrochemical Performance of Nano-sized SnCo/Graphite Composites as Anode for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 79-82.

DOI: 10.61558/2993-074X.1959

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/18>

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(2009)01-0079-04

纳米 Sn-Co/石墨复合材料的制备、结构和电化学性能

蔡金书¹, 黄 令^{1*}, 柯福生^{1,2}, 孙世刚^{1,2}

(厦门大学 1. 化学化工学院化学系; 2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门, 361005)

摘要: 以化学沉积法制备 Sn-Co 合金纳米粒子/石墨复合材料, XRD 和 Raman 光谱表征物相结构, SEM 观察表面形貌. 结果显示, 500℃ 高温热处理的 Sn-Co/石墨复合材料, 其颗粒密集均匀地分散于石墨载体上. Sn-Co 合金纳米粒子颗粒直径 100 nm 左右. Sn-Co/石墨电极具有较高的比容量和循环寿命, 这可能是该合金纳米粒子与棒状石墨间的亲合能有效地阻止 Sn 的脱落, Sn-Co 的颗粒间隙缓冲锂嵌脱过程的结构张力, 防止合金的膨胀与粉化.

关键词: 棒状石墨; 复合材料; 制备; 电化学性能

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

目前锂离子电池负极大多使用石墨, 其理论比容量 (372 mAh/g) 较低. 金属锡类材料具有较高的理论比容量 (Sn 理论比容量 994 mAh/g), 但在锂反复嵌脱的充放电过程中, 此类材料发生体积膨胀而粉化, 导致其循环寿命衰减. 为了提高电极的循环性能, 近年来使用活性/非活性, 高活性/低活性的复合合金体系及超细合金以抑制电极膨胀^[1-2]. 本文应用化学沉积法在石墨表面制得 Sn-Co 合金纳米粒子/石墨复合材料, 以 Co 作为骨架, 避免充放电过程中锡体积膨胀的粉化, 可有效阻止合金粒子聚集, 从而得到较高比容量并保持较好的循环寿命.

1 实验

1.1 纳米锡钴合金/石墨复合材料的制备

Sn-Co 合金镀液配方见表 1. 取 100 mL 合金镀液加入 0.4 g 石墨 (经浓硝酸/浓硫酸混酸处理), 超声搅拌 (10 min). 将 8 g/L 的 NaBH₄ 溶液滴加到上述溶液, 搅拌至无气泡产生, 再搅拌 3 h^[3]. 滤出黑色沉淀混合物, 用蒸馏水洗至呈中性 (pH 7.0), 将沉淀混合物真空干燥 (100℃). 研磨后铺于瓷舟, 在 Ar 气氛保护管式炉中热处理 (500℃, 10 h) 即得.

表 1 化学镀锡钴合金镀液配方

Tab 1 Chemical compositions of Sn-Co electroless plating solution

Component	Concentration
Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O	75 g/L
CoCl ₂ · 6H ₂ O	3.5 g/L
C ₄ H ₄ O ₆ KNa · 4H ₂ O	150 g/L
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 4H ₂ O	20 g/L
pH	7.5

1.2 形貌表征

物相分析使用 X 射线衍射仪 (荷兰 Panalytical 分析仪器公司), Cu 靶, 管压 40.0 kV, 管电流 30.0 mA, 扫描范围 20°~80°, 2θ 步宽 0.016°, 步长 8 s (LEO-1530) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察石墨表面沉积 Sn-Co 合金纳米粒子形貌. 室温拉曼谱 LabRan¹ type Raman spectrometer (Dilor France), (632.8 nm He-Ne laser 激发光束) 表征石墨上负载 SnCo 合金粒子.

1.3 电极及电池装配

研究电极: Sn-Co 合金/石墨复合材料经真空

干燥 (80°C) 后, 按活性物质 : 黏结剂 = 95 : 5 (by mass) 掺入水性黏结剂 LA-132 (粘度 5000 cp 固含量 14.9%) 配成浆料. 另将泡沫铜集流体 (Ø1.13 cm), 依次经丙酮超声波清洗油脂, 稀盐酸除氧化物, 三次蒸馏水清洗后, 再将浆料均匀涂布泡沫铜片上, 真空干燥 (80°C, 10 h), 即成 Sn-Co/石墨电极. 以锂片作对电极. 隔膜为聚丙烯微孔复合膜 (Celgard 2400), 适量 1 mol/L LiPF₆/EC + DMC + DEC (1:1:1, by volume) 电解液. 在充满氩气的手套箱中装配成 2025 型纽扣电池.

用 BTS 型电池通用测试仪 (新威) 测试电池性能. 电流密度 100 mA/g 电压范围 0.01~2.0 V.

2 结果和讨论

2.1 复合材料结构与形貌

图 1 示出沉积 Sn-Co 合金纳米粒子前、后棒状石墨的 SEM 图谱. 由图可见, 棒状石墨表面呈现相对整齐的层状结构 (a). 化学沉积 Sn-Co 合金粒子后, 表面生长如雪花般的颗粒, 载体外也沉积着一些合金颗粒 (b). 而在氩气保护下经高温热处理后 (500°C) 复合材料 (如 c), 其棒状石墨表面更均匀密集包覆 Sn-Co 合金粒子, 粒径约 100 nm. 这可能是经高温热处理的 Sn-Co 合金 (熔点 300°C 左右), 粒子会发生重结晶, 与石墨结合得更紧密, 而沉积在石墨边缘的合金颗粒也会熔解, 并在石墨表面缺陷位处, 产生更多的重结晶负载.

图 2 示出表面沉积 Sn-Co 合金纳米颗粒前 (a)、后 (b) 的棒状石墨的 XRD 谱图. 由于锡钴合金镀液组成包含了络合剂 (K₃C₆H₅O₇ · H₂O 和 C₄H₄O₆KN₄ · 4H₂O), 所以制备的材料并非 Sn-Co 两种金属的简单混合. 从谱图看出, Sn-Co 合金石墨样品出现新衍射峰, 证实生成 CoSn₂, CoSn 和少许 Sn 石墨样品在 2θ = 26° 左右出现的强衍射峰,

乃为石墨 (002) 晶面衍射 (JCPDS: 00-008-0415), 与 Sn-Co 合金/石墨样品相比, 峰强、峰宽几乎没有发生任何变化, 化学沉积后的石墨, 仍然保持着完整的层状结构. 对照标准卡可知, 化学还原后的合金颗粒, CoSn₂ 属于四方晶系 (JCPDS: 03-065-5843), 而 CoSn 为六方晶系 (JCPDS: 03-065-3477), 表明该锡钴合金当为固溶体结构, 其相应合金衍射峰分别出现在 2θ = 34.1°、44.8° 和 55.6° 等.

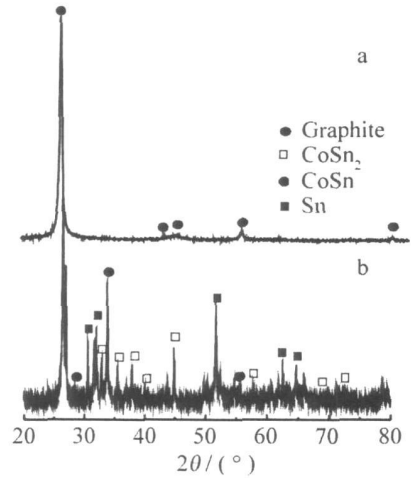


图 2 棒状石墨负载 Sn-Co 合金纳米粒子前 (a) 后 (b) XRD 图

Fig 2 XRD patterns of graphite (a) and Sn-Co/graphite composites (b)

图 3 示出棒状石墨及其沉积 Sn-Co 合金前后的 Raman 谱图. 如图, 棒状石墨 (a) 出现在 1565 cm⁻¹ 处的 Raman 峰 (G 峰), 乃是晶体石墨的特征峰, 而在 1330 cm⁻¹ 处显示的 D 峰则是由 A_{1g} 对称振动峰产生的拉曼峰, 该峰强度与晶粒尺寸有关. 棒状石墨经负载 Sn-Co 合金后, 其 I_D/I_G 值从 1.78 减少至 1.13, 说明该表层发生无定形化, 即石墨化

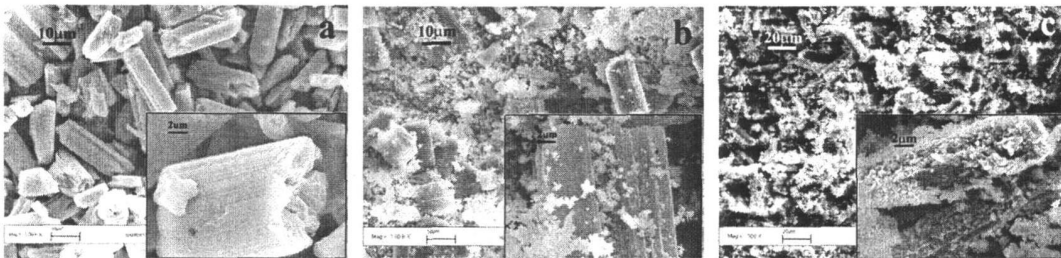


图 1 粗化棒状石墨 (a) 棒状石墨负载 Sn-Co 合金纳米粒子 (b) 和 500°C 热处理后的 Sn-Co/石墨复合材料 (c) SEM 照片

程度降低, 缺陷增多、无序化增强、晶体尺寸变小。由此可见, 多晶态 SnCo 合金的化学沉积还与石墨表面化学结构有关, 并非简单的物理吸附^[4-6]。

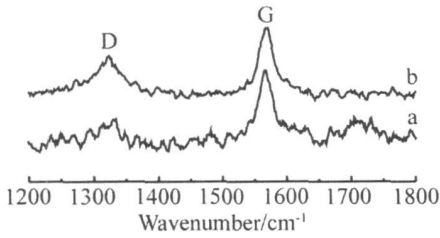


图 3 棒状石墨 (a) 及其沉积 Sn-Co 合金后 (b) 的 Raman 谱图

Fig 3 Raman spectra of the graphite (a) and Sn-Co alloy nanoparticles/graphite composites (b)

2.2 Sn-Co/石墨复合电极电化学性能

图 4 示出棒状石墨电极 (a) 及 Sn-Co/石墨复合电极 (b) 前 4 周的充放电曲线。可以看出, 棒状石墨电极于第 1 周循环放电时, 在 0.75~0.25 V 之间出现一下倾的平台, 其后的放电过程, 该平台消失, 可初步推断, 此平台对应着 SEI 膜 (固体电解质相界面膜) 的形成^[7-8], 因而不可避免地损失了部分容量。此外, 在 0.12 V 有一缓慢下降的的嵌锂平台电位区, 但随后放电容量基本不变化 (<250

mAh/g)。

负载 Sn-Co 合金的石墨电极 (b), 其充放电平台略高于石墨电极。第 1 循环放电, 在 1.1 V 至 0.8 V 处有一个平台, 这可能是少量 SnO₂ 还原和 SEI 膜形成之共同作用; 而 0.7 V 至 0 V 间逐渐倾斜下降的电位区, 则表征锂嵌入石墨与锂锡合金形成的过程。Sn-Co/石墨比容量较石墨电极的比容量有较大增加。初期放电比容量逐渐衰减, 这可能是放电过程中形成的 SEI 膜并非完全稳定, 伴随锂离子嵌脱, 少量散落石墨外的 SnCo 合金颗粒仍将发生膨胀而导致膜破裂, 而后又因电解液发生分解修复了被破坏的 SEI 膜。SEI 膜的破坏和修复, 需消耗锂离子嵌脱能量, 造成电池比容量衰减。

图 5 分别为棒状石墨电极 (a) 和 Sn-Co/石墨复合电极 (b) 的充放电循环寿命变化。可以看出, Sn-Co/石墨电极充放电性能明显优于石墨电极, 其放电比容量达 956.4 mAh/g (石墨电极放电比容量 253.79 mAh/g), 库仑效率分别为 66.7% (石墨电极库仑效率 56.3%)。30 周循环后, Sn-Co/石墨电极放电比容量仍达 327.19 mAh/g 其库仑效率保持于 94%。

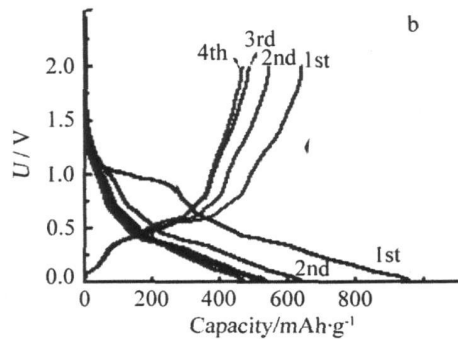
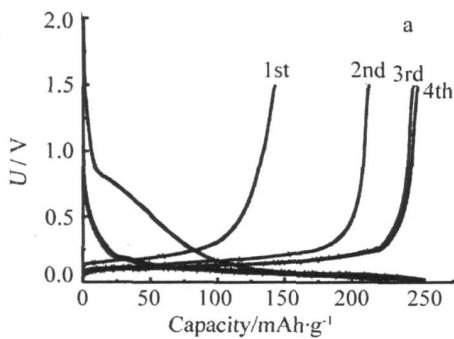


图 4 棒状石墨电极 (a) 和 SnCo/石墨复合电极 (b) 充放电曲线 (前四周)

Fig.4 The first four cycles of charge and discharge of graphite carbon (a) and Sn-Co/graphite composites (b)

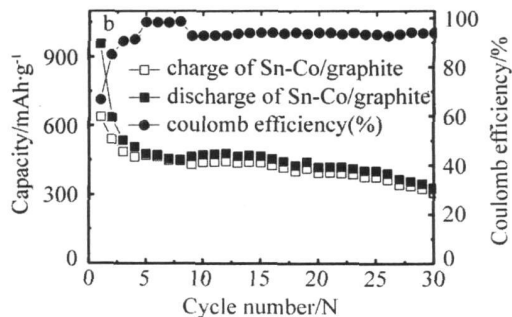
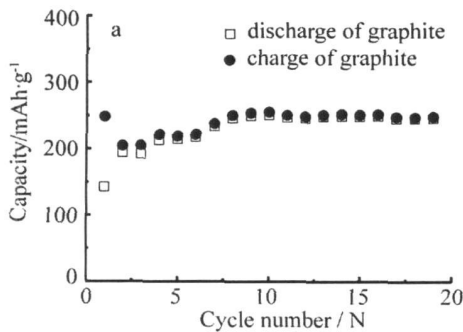


图 5 棒状石墨电极 (a) 和 Sn-Co/石墨复合电极 (b) 循环寿命变化 (30 周)

Fig.5 Cycle performance of the charge-discharge capacity for pure graphite (a) and Sn-Co/graphite composites (b)

3 结 论

化学沉积制备 Sn-Co合金纳米粒子/石墨复合材料, Sn-Co合金粒子粒径为 100 nm左右, Sn-Co/石墨电极放电比容量达 956.4 mAh/g, 30周循环电极比容量仍达 327.19 mAh/g. 电极性能得以改善的原因: 1) Sn-Co合金与棒状石墨之间有一定的亲合力, 有效地减少或阻止充放电过程中表层 Sn的脱落; 2) Sn-Co颗粒间隙可为锂锡合金化引起体积膨胀留下空间, 缓冲锂嵌脱过程的结构张力.

参考文献 (References):

[1] Pu W H (蒲薇华), Ren J G (任建国), Wan C R (万春荣), et al Characteristics research of electrodeposited Sn-Cu alloy anode for lithium ion battery[J]. Journal of Inorganica Material (in Chinese), 2004, 19(1): 86-92.

[2] Shu J (舒杰), Cheng X Q (程新群), Shi P F (史鹏飞), et al Preparation and improvement of Cu-Sn alloy negative electrode for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources 2005, 29(4): 217-226.

[3] Needham S A, Wang G X, Liu H K. Electrochemical

performance of SnSb and Sn/SnSb nanosize powders as anode materials in Li-ion cells [J]. J Alloys and Compounds 2005, 400(1~2): 234-238.

[4] Tan P H, Zhang S L, Yue K T, et al Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by dc arc discharge and catalytic methods [J]. Journal of Raman Spectroscopy 1997, 28: 369-372.

[5] Park M S, Needham S A, Wang G X. Nanostructured SnSb/carbon nanotube composites synthesized by reductive precipitation for lithium-ion batteries [J]. Chem Mater 2007, 19(10): 2406-2410.

[6] Endo M, Nishimura K, Kim Y A, et al Raman spectroscopic characterization of submicron vapor-grown carbon fibers and carbon nanofibers obtained by pyrolyzing hydrocarbons [J]. J Mater Res 1999, 14: 4474-4477.

[7] Vetter J, Novák P, Wagner M R, et al Aging mechanisms in lithium-ion batteries [J]. J Power Sources 2005, 147: 269-281.

[8] Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries [J]. J Power Sources 2000, 89: 206-218.

Synthesis, Characteristics and Electrochemical Performance of Nano-sized SnCo/Graphite Composites as Anode for Lithium Ion Batteries

CAI Jin-shu¹, HUANG Ling^{1*}, Ke Fu-sheng^{1,2}, SUN Shi-gang^{1,2}

(1. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,

2. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The nano-structural Sn-Co/graphite composites were prepared by chemical reduction of the alloy electroless deposition solution in graphite suspensions and the composites were annealed at 500 °C. The phase structure and surface morphology of the composites were measured by XRD, SEM and Raman. The results indicate that there were high dispersions and high loadings of Sn-Co nanoparticles on graphite by thermal treatment. Electrochemical lithium storage performance was studied preliminarily on the obtained samples. The graphite modified with the Sn-Co nanoparticles possessed a higher electrochemical reversible capacity than that of graphite during the charge and discharge process. The appetyency between the Sn-Co nanoparticles and graphite can effectively reduce or prevent active element Sn from flaking off the graphite. Interspace between deposited Sn-Co particles/particles can accommodate the larger structure strain of active materials produced during Li-ion insertion and extraction, which may both improve the cycle performance of the electrode.

Key words: laminar graphite; composites; electroless deposition; electrochemical performance