

文章编号: 1000-324X(2003)01-0163-06

锂离子电池中的高容量合金 / 碳复合电极研究

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: 采用含有多碳链结构的金属有机化合物, 利用固相反应, 得到亚微米尺寸的 SnSb_x 合金颗粒, 高度均匀地沉积在中间相碳微球 (CMS) 球体表面. 合成的 SnSb_x/CMS 复合材料做成扣式电池经电化学性能测试, 电极可逆比容量超过 430mAhg^{-1} , 相对于空白 CMS 电极 (可逆比容量 310mAhg^{-1}) 提高近 40%, 循环 30 次后容量维持在 90% 以上. 结果表明: 制备的复合电极不但具有较高的可逆比容量, 而且能防止纯粹合金嵌脱锂过程产生的严重体积效应, 从而提高电极循环性能.

关 键 词: 有机金属化合物; 合金负极; 中间相碳微球; 锂离子电池

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

1 引言

锂离子电池中高容量负极材料一直是研究的热点, 目前锂离子电池生产中广泛报道的是利用石墨负极和 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 正极, 由于 Li 嵌入石墨结构的负极中形成类似 LiC_6 的结构, 当电池处于全充电的状态时, 负极接近金属锂的电极电位, 有利于保持锂离子电池较高的电位. 石墨负极可逆嵌脱锂的性能良好, 但容量比较有限, 理论容量为 372mAhg^{-1} [1]. 目前负极材料主要的研究集中在如 Al、Sn、Pb、Si、Sb 等能与 Li 电化学合金化的金属 [2,3], 该类合金负极的可逆嵌脱 Li 的量远远大于石墨, 如 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 的电荷密度为 978mAhg^{-1} , 但目前为止在锂离子电池中还不能取代石墨负极, 最主要的原因是 Li/M 合金系统在 Li 嵌脱时经历严重的体积膨胀和收缩, 这种严重的体积效应会破坏材料机械稳定性, 导致电极循环稳定性下降等 [4].

近阶段研究中考虑将石墨类材料与合金类体积效应较严重的材料复合, 由于石墨类材料松软的结构能抑制合金材料的体积效应, 而石墨类材料本身具有一定的容量, 循环性能优异, 该类复合为高容量负极材料的实用研究开辟一条新思路. 关于 Alloy/C 材料的合成主要集中在两个方面, 一种是采用凝胶法, 利用金属的盐共沉积还原; 另一种是气相沉积, 与碳材料的前处理可以采用超声渗透等方法, 让合金微粒均匀分布到碳材料表面或内部. 但目前这两种方式均局限于实验室, 且循环性和容量都有待进一步提高 [5~8]. 制备的复合材料结构中有两方面因素必须考虑: 一是合金颗粒能否均匀分布在载体材料表面或其中; 二是合金颗粒与载体材料之间的连接是否足够强.

收稿日期: 2001-12-03, 收到修改稿日期: 2002-01-07

基金项目: 中科院百人计划专项基金 (2000.10~2003.10)

作者简介: 刘 宇 (1973-), 男, 博士研究生, E-mail: Liuyu@mail.sim.ac.cn

2 实验

2.1 材料制备

实验采用的碳类载体为中间相碳微球, 来自上海杉杉科技公司, 产品名 CMS, 型号 G25, 平均粒径为 $25\mu\text{m}$; 2-乙基己酸锡 (II) (分子量 405, 其中锡含量 29.4%), 氧化锑, 均来自美国 Aldrich 公司.

将按照计量比的反应前驱物: 2-乙基己酸锡 (II) 盐, 氧化锑溶于四氢呋喃 (THF), 混合均匀, 缓慢加入 CMS 粉末, 轻轻加以研磨同时微加热搅拌除去气泡, 有机溶剂挥发后将呈团聚态的混合物置于烘箱中 (温度 80°C) 彻底除去四氢呋喃; 干燥后的混合物移入密封石英炉中, 通入混合气体 ($4.9\%\text{H}_2$, $95.1\%\text{Ar}$), 将石英管置于加热炉中快速升温到 450°C , 保温 $20\sim 30\text{min}$. 反应结束后将密封石英管移出加热炉, 在室温下冷却. 反应后的 SnSb_x/CMS 复合材料放入研钵中反复研细成粉末, 备用.

制备好的粉末做 XRD 分析.

2.2 电化学性能测试

按照重量比称取活性物质 88%, 导电乙炔黑 4%, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 8% (PVDF 为配好的 0.02g/mL 的 PVDF/NMP 溶液), 混合加热搅拌 2h, 调制成浆料. 将浆料倒于水平放置的 Cu 箔上 (Cu 箔紧贴在玻璃板上), 以特制的刮刀进行涂布. 涂好的极片放入烘箱中烘干, 温度 $60\sim 80^\circ\text{C}$, 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°C 左右, 时间 2h. 极片厚度在 $60\sim 80\mu\text{m}$ (不包括 Cu 箔的厚度).

负极片干燥后与金属 Li 做对电极作成扣式电池, 在手套箱中进行装配 ($\text{O}_2 < 1\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1\text{ppm}$), 金属 Li 为负极, 电解液为 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}(1:1, \text{Vol})$, 为防止扣式电池内部接触不良, 在负极端加入发泡镍片做填充物.

充放电制度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 充放电电压 $0\sim 1.5\text{V}$.

3 结果和讨论

从测得的 XRD 图谱上 (见图 1) 可以清楚地看到石墨的衍射峰和 SnSb 合金相的衍射峰, 另外有一些 Sn、Sb 单质的衍射峰. 表明在混合物还原中有部分的金属单质没有形成合金, 而是单独地沉积到载体材料表面. 合金的循环稳定性与微粒尺寸大小紧密相关, 合金颗粒越小 ($< 0.1\mu\text{m}$), 相对体积效应越小, 但充放电效率在颗粒尺寸居中时最大 ($< 1\mu\text{m}$)^[9], 严格控制实验条件可得到该尺寸范围的微粒 ($< 0.8\mu\text{m}$). 合金微粒尺寸与加热时间有一定的关系, 实验证明加热时间过长会导致部分还原后金属颗粒团聚, 形成颗粒尺寸较大的合金, 时间过短则可能金属有机盐来不及还原充分. 最佳加热温度和时间为 450°C 下 $20\sim 30\text{min}$.

图 2 是 SnSb_x/CMS 复合电极与空白 CMS 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 SnSb_x 合金与 CMS 材料各自典型的充放电特征. 锂嵌入时空白 CMS 电极在 0.75V 左右出现不明显的一个平台, 该平台在第二次循环时消失, 表明第一次循环中在 CMS 电极表面形成 SEI 膜, 消耗部分嵌入锂的量, 计算首次充放电效率为 89.3%. 空白 CMS 电极可逆嵌脱锂电位基本在 0.25V 以下, 该电位范围提供了 CMS 电极可逆嵌脱锂容量的绝大部分; 锂嵌入时复合电极从 0.8V 开始, 一直到 0.25V 左右出现比较明显的倾斜平台, 这

部分平台的形成伴随着 Li-SnSb 的合金化过程, 先后形成 Li_xSb , Li_xSn 合金, 复合电极的嵌脱锂量明显比空白 CMS 电极增加. 同样锂嵌入时在 0.75V 左右复合电极表面有 SEI 膜的形成, 从表 1 中可看出在第一次循环中形成的 SEI 膜消耗嵌入锂的量更多, 计算首次充放电

表 1 SnSb_x/CMS 复合电极与空白 CMS 电极的首次充放电效率及容量衰减率 (与初始放电容量相比) 比较

Table 1 Efficiency at the first cycle and capacity retention at the 30th cycle (vs. discharge at the first cycle) for SnSb_x/CMS composite and CMS electrodes

	CMS	SnSb_x/CMS composite
Charge capacity/ mAh g^{-1}	347	542
Discharge capacity/ mAh g^{-1}	310	431
Efficiency at the first cycle/%	89.3	79.5
Discharge capacity retention after 30th cycle/%	100	90.1

效率为 79.5%. 复合电极在锂脱出时从 0.62~0.83V 范围, 是比较明显的 Sb-Li 合金化的可逆过程, 0.25~0.62V 范围是 Sn-Li 合金化的可逆过程, 至于 0.25V 以下则主要是 CMS 部分提供的锂脱出容量. 图中看出复合电极嵌脱锂容量明显大于空白 CMS, 这部分容量的增加完全是合金化可逆脱锂的结果. 结果表明, 复合电极中 0.25V 以下的嵌脱锂容量主要由 CMS 部分提供, 高于 0.25V 以上嵌脱锂容量主要由合金部分提供, 复合电极容量相比空白 CMS 电极提高的部分也主要发生在高于 0.25V 范围. 但合金的加入增加了电极的首次不可逆容量, 从表 1 中也可以看出两者的区别.

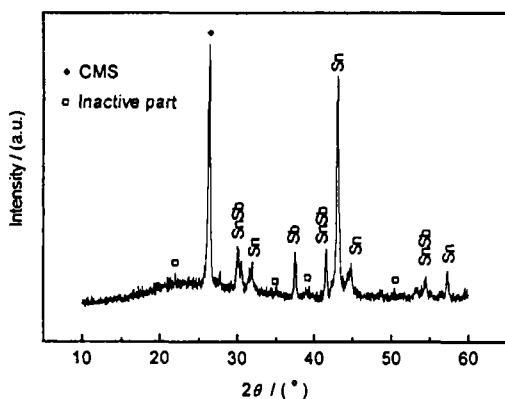


图 1 SnSb_x/CMS 复合材料的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns for SnSb_x/CMS composite material powders

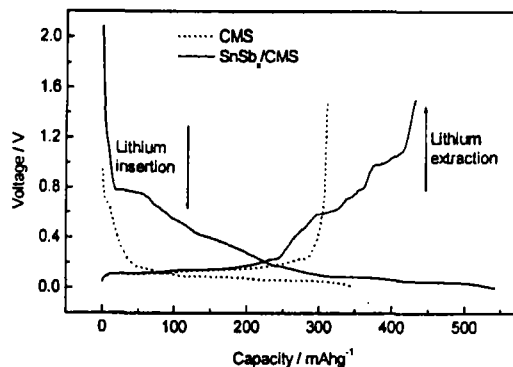


图 2 SnSb_x/CMS 复合负极与 CMS 电极的首次充放电曲线比较

Fig. 2 The first cycle profiles for CMS and SnSb_x/CMS composite electrode

本文采用含有多碳链结构的有机金属盐, 在还原气氛的保护下突然升温到一定温度时 Sb^{2+} 先还原, 沉积到 CMS 微粒表面, 随着温度上升, Sn^{2+} 还原为 Sn 单质, 与先沉积下来的 Sb 形成 SnSb 合金, 但加热还原过程中仍然有少量 Sn 或 Sb 金属单质独自沉积在 CMS 球体表面, 而没有形成合金. 伴随着金属离子的还原, 高温下有机盐分解过程中产生的部分碳类物质会同时伴随着金属一起沉积到 CMS 颗粒表面. 该类碳物质紧密包裹住合金小颗粒, 形成一层碳材料, 增加了与 CMS 载体表面的结合, 在锂嵌入、脱出时能有效抑制合金

的体积膨胀带来的合金颗粒与载体材料表面的脱离; 由于合金小颗粒之间距离足够远, 且有分解沉积的碳类物质紧紧包裹, 能有效防止锂嵌脱时合金颗粒之间的团聚. 以上几方面都极大地增强了复合材料的机械稳定性, 从而提高了复合电极的循环稳定性. 图 3 充分证明了以上结论, 图 3 是合金含量为 35% 的复合电极与空白 CMS 电极的循环性能比较. 与空白 CMS 电极材料相比, 复合电极的可逆容量提高将近 40%, 超过 430mAhg^{-1} , 循环性能在深循环后 (超过 30 次) 有所下降, 但仍维持在初始容量的 90% 以上 (与首次脱锂容量相比), 相比报道的单纯合金电极有大幅度提高^[10], 如单纯 SnSb_x 合金在 30 次循环后容量下降已经远远低于 70% (相比首次脱锂容量). 经过 30 次循环后, 复合电极的容量下降的趋势增加, 是由于合金本身的体积效应带来的逐渐粉化造成的.

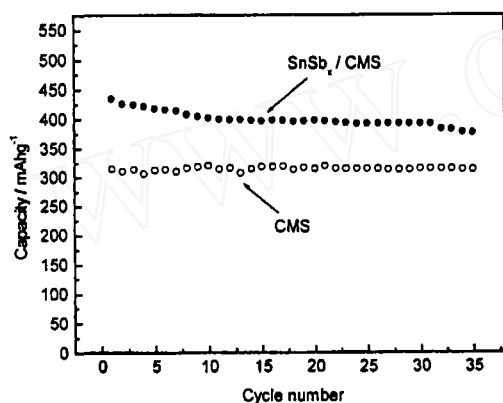


图 3 SnSb_x 合金 /CMS 复合电极与空白 CMS 电极的循环性能比较

Fig. 3 Cycling performance of SnSb_x /CMS composites and CMS electrodes

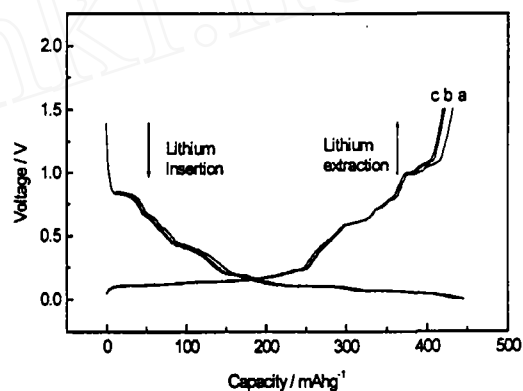


图 4 不同充放电倍率对复合电极充放电性能的影响 (第 3 次循环)

Fig. 4 Charge and discharge profiles for the composite electrode at the third cycle

Current density/ mA cm^{-2} : (a) 0.2; (b) 0.5; (c) 0.8;

图 4 表明不同电流密度对于复合电极充放电性能的影响. 计算表明在 $0.2\sim 0.8\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度范围内, 电极的容量变化不到 5%, 而且不同电流密度时电极的充放电曲线部分重叠, 表明该种电极具有很好的电化学性能, 能应用到范围较宽的电流密度范围. 从图中看出从第二次循环以后, 复合电极充电曲线在 0.25V 以上基本是合金的特征曲线, 从 0.25~0.82V 左右存在的几个倾斜平台, 锂在该部分的嵌入基本是可脱出的, 计算表明合金的掺入增加了电极第一次不可逆容量 (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, 计算还表明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一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. 以后的实验充分证明了这种论断.

复合电极中不利的一面是首次充放电效率的下降 (与空白 CMS 电极相比, 见表 1), 但从实用的角度来看, 首次充放电效率大约 80%, 仍然可以接受. CMS 材料结构为球状, 由于其较小的比表面积, 以及比较光洁的表面, 在第一次充电过程中将消耗少量的锂形成 SEI 膜, 从而具有相对高的首次充放电效率, 我们采用的该种类型的 CMS 电极首次充放电效率为 90% 左右. 合金的加入提高了嵌脱锂的容量, 但由于合金化过程中一部分不可逆, 加上本身合金电极的首次充放电效率^[10] 远远低于 CMS 电极, 导致复合电极的首次充放电效率出

现一定程度的下降. 从实验结果来看, 加入的合金含量若太高, 由于 CMS 本身的载体效果有限, 从而导致合金颗粒分布不均匀, 团聚或者在充放电过程中体积效应过于严重, 表现为循环性能的迅速下降. 选用该类型 CMS 作为 SnSb_x 合金的载体, 按照我们的工艺 35% 左右的合金含量是最佳比例. 从图 5 可以看出第一次循环时两种电极的充放电效率都很低, 随着循环次数的增加, 空白 CMS 电极的充放电效率迅速接近 100%, 在第一次循环中空白 CMS 电极表面形成的 SEI 膜相当稳定, 在以后循环中锂的脱嵌几乎对 SEI 膜的性能没有多少影响. 复合电极的充放电效率在第二次循环后也明显增加, 但随着循环次数的进一步增加, 复合电极的充放电效率有下降趋势, 分析是由于嵌脱带来的合金本身的体积效应, 引起电极机械稳定性的恶化, 部分嵌入的锂无法脱出, 从而充放电效率逐渐下降.

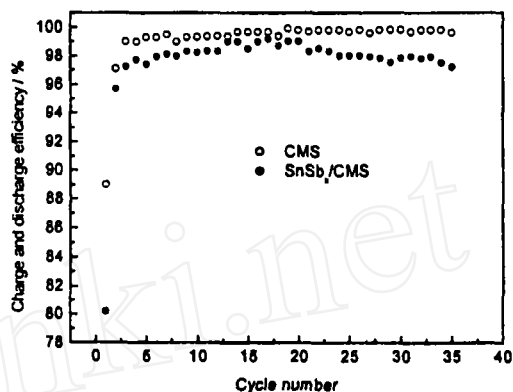


图 5 复合材料与空白 CMS 不同循环次数中充放电效率的比较

Fig. 5 Coulombic efficiency of CMS and SnSb_x/CMS composite electrode during cycling

4 结论

采用含有多碳链结构的有机金属化合物, 通过一系列前处理, 将中间相碳微球 (CMS) 与有机金属化合物等在分散剂的作用下均匀、充分渗透. 通过固相反应, 在含有 H_2 的气氛下还原金属离子, 采用急冷的方式维持住合金颗粒高度均匀地分散在 CMS 球体表面. SnSb_x 与 CMS 制备得到的复合材料中合金含量超过 35%, 制备成电极可逆比容量超过 430mAhg^{-1} , 相对于空白 CMS 电极可逆比容量提高近 40%, 循环 30 次后容量维持在 90% 以上. 结果表明制备的复合电极能提供较高的可逆比容量, 且能防止纯粹合金嵌脱锂过程产生的绝对体积效应, 相对于报道的合金电极循环性能有明显的改善.

参考文献

- [1] Besenhard J O, et al. *J. Power Sources*, 1997, **68**: 87-91.
- [2] Fauteux D, Koksang R. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, **23**: 1-6.
- [3] Maskell W C, Owen J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**: 1602-1605.
- [4] Courtney I A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 2943-2946.
- [5] Wilson A M, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**: 326-329.
- [6] Xing W B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 2410-2413.
- [7] Aragane J, et al. *J. Power Sources*, 1997, **68**: 13-20.
- [8] Lee J Y, Zhang R F, Liu Z L. *J. Power Sources*, 2000, **90**: 70-75.
- [9] Yang J, et al. *Solid-State Letters*, 1999, **2**: 161-166.
- [10] Yang J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**: 4009-4013.

High Capacity Alloy/Carbon Composite Electrode for Lithium ion Batteries

LIU Yu, XIE Jing-Ying, YANG Jun, WANG Ke, WANG Bao-Feng

(Energy Science and Technology Laboratory, Shanghai Institute Microsystem and Information Technology
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Sub-micron size metallic particles were finely deposited on the surface of Carbonaceous Mesophase Spherules (CMS) by the decomposition and reduction of organic metallic compound by solid-state reaction. Electrochemical cycling tests of coin cells show that the capacity retention at the 30th cycle is 90%, and special capacity is over 430 mAh g^{-1} , improving about 40% versus pure CMS electrode. Obtained Alloy/CMS composite powders with high special capacity are used as anode materials for lithium ion cells and can avoid the drastic volume change when lithium inserting into and extracting from Alloy matrix, and improve the cycle performance of electrode.

Key words organic metallic compound; alloy anode; carbonaceous mesophase spherules; lithium ion batteries