

DOI: 10.13208/j.electrochem.130402

Article ID:1006-3471(2014)04-0360-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 360-364

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 球形 Sn-SnSb 合金纳米粒子制备及其储锂性能

肖尧<sup>1</sup>, 吴娇红<sup>2</sup>, 王琪<sup>1</sup>, 黄令<sup>1\*</sup>, 李君涛<sup>2</sup>, 孙世刚<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 锂离子电池 Sn 负极材料有较高的比容量, 但其容量随周期循环急剧衰减. 若 Sn 与 Sb 形成 SnSb 合金可以改善其循环性能. 本文采用有机液相还原方法制备了球形 Sn-SnSb 合金纳米粒子, 其首周期循环充电容量 1235.9 mAh·g<sup>-1</sup>, 放电容量为 785.9 mAh·g<sup>-1</sup>, 经过 50 周的循环之后其放电容量保持在 409.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 表现出较好的循环性能.

**关键词:** 球形 Sn-SnSb 纳米粒子; 锂离子电池; 负极

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

锂离子电池传统的负极材料石墨理论容量为 372 mAh·g<sup>-1</sup>, 不能满足锂离子电池高容量的要求<sup>[1]</sup>. Sn 负极材料 (Li<sub>4.4</sub>Sn) 的理论容量 994 mAh·g<sup>-1</sup>, 但 Sn 与锂离子的合金化与去合金化过程中其体积有很大的变化, 致使材料粉化、团聚、脱落, 从而其容量急剧地衰减<sup>[2]</sup>. 将锡材料纳米化可以提高锡的性能, 但是其比表面增大, 也增加了锡材料的首次不可逆容量<sup>[3-4]</sup>. 若加入其它金属与 Sn 形成合金, 则可缓解电极材料循环过程的体积膨胀, 从而提高电池的循环性能<sup>[5-9]</sup>. Sb 负极材料理论容量 660 mAh·g<sup>-1</sup>, 当其与锡形成合金后, 由于两者和 Li 的合金化电位不同, 当其中一种和 Li 合金化时另一种金属不参与反应可起缓冲作用, 减缓其体积膨胀, 从而增加电极的稳定性, 提高其循环性能<sup>[2, 10-11]</sup>.

本文采用有机液相还原法合成了纳米 Sn 和 Sn-SnSb 纳米粒子, 借助 XRD 和 SEM 等技术表征、观察材料相形结构和表面形貌, 并通过恒电流充放电研究了两种纳米材料的电化学性能.

## 1 实验

### 1.1 Sn-SnSb 复合纳米粒子

在 250 mL 三颈瓶中将 PVP 分散剂溶解于三甘醇中, 加入 10 mL SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的三甘醇溶液 (0.13 g·mL<sup>-1</sup>), 持续搅拌 0.5 h, 然后添入 50 mL NaBH<sub>4</sub> 的三甘醇悬浊液 (0.053 g·mL<sup>-1</sup>) 可得 Sn 纳

米颗粒. 而后持续搅拌 0.5 h, 再加入 50 mL SbCl<sub>3</sub> 的三甘醇溶液 (0.053 g·mL<sup>-1</sup>), 还原出 Sb 单质与 Sn 形成合金, 整个过程温度设定于 90 °C, 通 Ar 气保护.

反应样品用三次水和乙醇离心、洗涤, 90 °C 真空干燥 10 h, 即得 Sn-SnSb 复合纳米粒子. 若不加入 SbCl<sub>3</sub>, 即可得纯 Sn 纳米粒子.

### 1.2 仪器和测试

使用 X'pert PRO X 射线衍射仪 (荷兰 Panalytical) 测试材料的相结构, Cu 靶, 辐射源 K<sub>α</sub> 线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 20°~90°, 步长 0.016°, 每步时间 10 s 测试材料相结构, 使用 S-4800 型扫描电子显微镜 (日本, Hitachi) 观察材料形貌.

### 1.3 电池组装和电化学性能

将活性材料:碳黑:粘接剂按 8:1:1 (by mass) 配置浆体, 并将其均匀地涂敷于 Cu 箔基底上 ( $\phi = 1.1$  cm), 120 °C 真空干燥 12 h 即可得到电极片. 以锂片为对电极, 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>/EC + DMC + DEC 为电解液 (1:1:1, by volume) (广州天赐高新材料股份有限公司), Celgard 2400 作隔膜, 在充满 Ar 的 M3RAUN 手套箱中组装成 2025 型模拟电池. 采用蓝电电池测试仪 (武汉金诺电子), 室温恒流 (60 mA·g<sup>-1</sup>) 测试电池性能, 电位区间 0.02 ~ 1.5 V.

收稿日期: 2013-04-02, 修订日期, 2013-06-21 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2180181, E-mail: huangl@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21273184)、科技部 863 计划项目 (No. 2011AA11A254) 和国家重点基础研究发展计划项目 (No. 2009CB220102) 资助

## 2 结果与讨论

### 2.1 Sn-SnSb 相结构与形貌

图1示出纳米 Sn 粒子和 Sn-SnSb 粒子的 XRD 图. 从该图可知, 在  $2\theta = 30.75^\circ$ 、 $32.07^\circ$ 、 $43.96^\circ$ 、 $44.93^\circ$ 、 $55.42^\circ$ 、 $62.61^\circ$ 、 $63.84^\circ$ 、 $64.68^\circ$ 、 $72.49^\circ$ 、 $73.32^\circ$ 、 $79.60^\circ$  和  $89.47^\circ$  分别出现衍射峰(图1A), 与纯 Sn 相对应(JCR No. 00-004-0673). 图1B 除纯 Sn 相的衍射峰外, 在  $2\theta = 29.17^\circ$ 、 $41.81^\circ$ 、 $51.77^\circ$ 、 $60.20^\circ$ 、 $68.40^\circ$  和  $76.35^\circ$  出现新的衍射峰, 对应斜方  $\beta$ -SnSb 相(JCR No. 00-001-0830). 两种材料的谱图都没有相应的氧化物的峰, 说明沉积过程的气密性可靠, 材料无氧化.

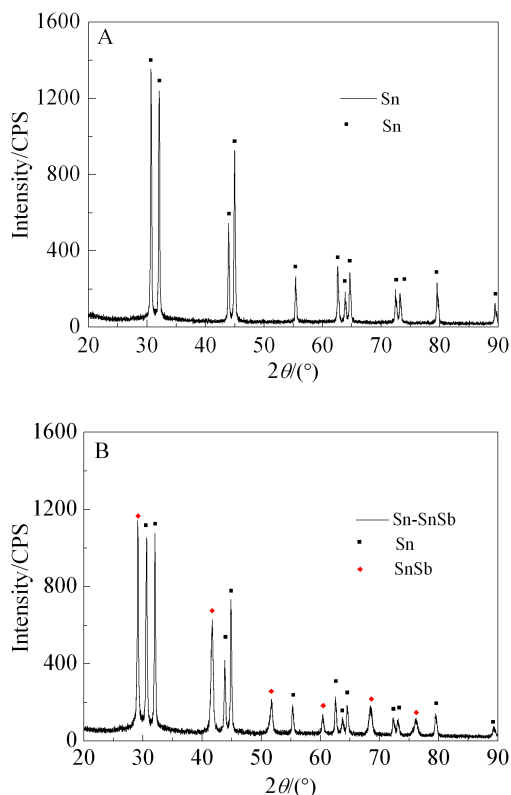


图1 Sn(A)和 Sn-SnSb 合金(B)纳米材料的 XRD 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of Sn (A) and Sn-SnSb (B) nanoparticles

图2A、A'示出纳米 Sn 粒子扫描电镜照片, 可以看出, 纯 Sn 颗粒直径约 50 ~ 100 nm. 图2B、B' 为纳米 Sn-SnSb 粒子扫描电镜照片, 从图可知, Sn-SnSb 粒子的直径约 50 ~ 150 nm. Sn 和 Sn-SnSb 纳米粒子都呈现球形, 且分散均匀、无团聚. 纯 Sn 表面有部分的小颗粒附着, 而 Sn-SnSb 合

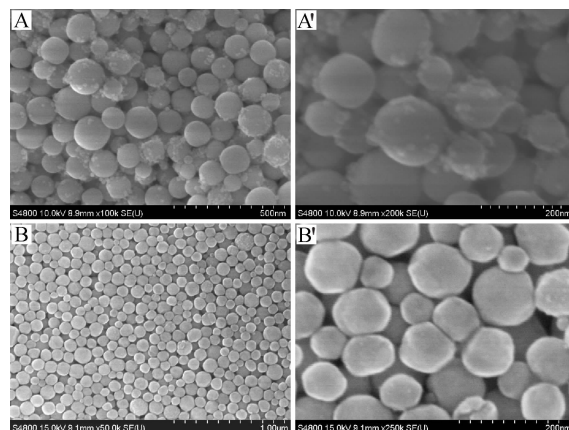


图2 纯 Sn(A, 高倍率 A')和 Sn-SnSb(B, 高倍率 B')的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of Sn(A, A') and Sn-SnSb(B, B'), where the images A' and B' are shown at an enlarged scale

金表面很光滑, Sn-SnSb 纳米粒子的分散性优于 Sn 纳米粒子.

### 2.2 Sn-SnSb 合金电极的电化学性能

图3分别是纯 Sn 电极(A)和 Sn-SnSb 合金电极(B)的充放电曲线. 在图3A 中, 首周期的充电曲

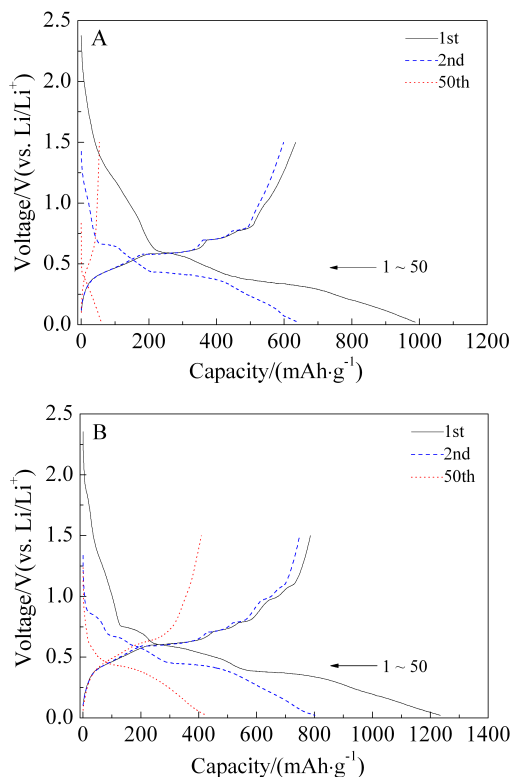


图3 Sn 电极(A)和 Sn-SnSb 合金电极(B)的充放电曲线  
Fig. 3 The 1st and 50th charge-discharge curves of Sn (A) and Sn-SnSb (B) electrodes

线在 1.2 V 左右有一个较小的平台,对应于电解质分解和 SEI 膜形成,且低于 0.7 V 有多个小平台,对应着 Sn 和 Li 的多步骤合金化过程,并形成多种组成  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$  的 Li-Sn 合金<sup>[12-14]</sup>. 50 周期循环其电极充放电容量已经急剧衰减. 图 3B 中, Sn-SnSb 合金电极的首次充电曲线的第一个平台在 0.73 V,对应着 Sb 与 Li 的合金化反应,随后的充电曲线与图 3A 相似,也有多个小平台,对应着 Sn 和 Li 的多步骤合金化. 但第 50 周期循环充放电曲线已趋平滑,表明合金材料在经多周的循环之后其晶型已改变,从高结晶度向低结晶度或者非晶态转变<sup>[15]</sup>. SnSb 合金电极首次充电过程<sup>[16]</sup>:

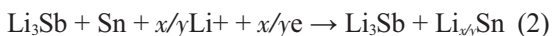


图 4 分别示出纯 Sn 电极(A), Sn-SnSb(B) 电极的微分容量曲线. 从图 4A 可以看出, 纯 Sn 电极首次充电过程中, 有 3 个低电位峰(0.59 V、0.35 V、0.19 V), 分别对应着 Sn 多步合金化反应. 在 1.2 V 左右有一个宽化峰, 对应电解液的分解和 SEI 膜的形成, 而第二周期此峰已不再出现, 即为不可逆反应.

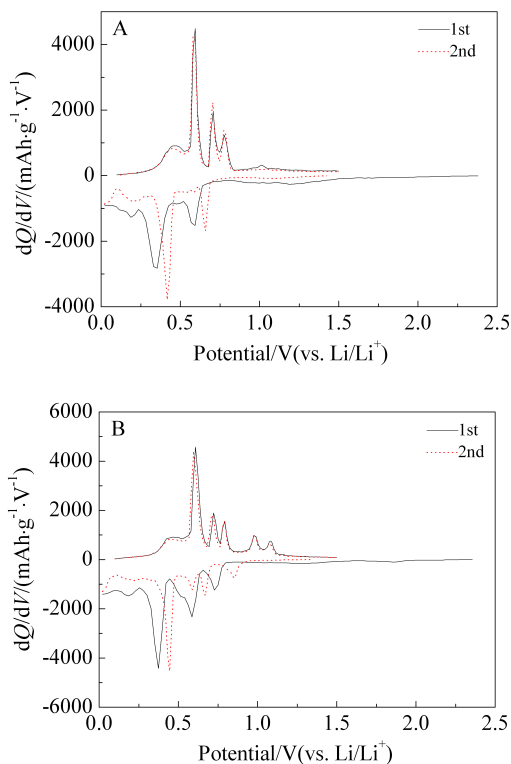


图 4 纯 Sn 电极(A)和 Sn-SnSb 合金电极(B)的微分容量曲线

Fig. 4 The differential curves of Sn (A) and Sn-SnSb (B) electrodes

应. 放电过程的 3 个峰 (0.59 V、0.71 V、0.77 V) 对应着 Li-Sn 合金的去合金化. 图 4B 首次充电过程, 0.73 V 呈现的峰对应于 Sb 和 Li 的合金化反应, 更低电位峰(0.58 V、0.36 V、0.18 V)为 Sn 与 Li 的合金化, 放电过程中, 低于 0.9 V 的峰对应着 Li-Sn 合金的去合金化, 而 0.98 V 和 1.08 V 的 2 个峰对应着 Li-Sb 合金的去合金化以及 Sn 和 Sb 的合金化<sup>[9, 17]</sup>. 比较图 4A 和图 4B 可以看出, 电极第二周期的充电峰都往较正的电位移动, 说明电极在首周期充电过程极化较大, 可能是源于较低的  $\text{Li}^+$  迁移率<sup>[15]</sup>.

图 5 分别给出纯 Sn 和 Sn-SnSb 合金电极的循环曲线. 从图 5 可看出, 纯 Sn 电极的首周期充电容量  $987.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量  $634.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 50 周期循环之后其放电容量急剧衰减至  $48.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在充放电过程 Sn 体积膨胀造成材料团聚和粉化, 甚至流失, 从而使其循环稳定性甚差. Sn-SnSb 合金电极首次充电容量  $1235.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量为  $785.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在经过 50 周期循环之后, 其放电容量仍保持至  $409.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 结果表明, Sn-SnSb 合金电极循环性能优于纯 Sn 电极, 这主要归因于 Sn 与 Sb 形成 SnSb 合金后, 由于 Sn、Sb 与 Li 的合金化电位不同, 当一种金属和 Li 发生合金化反应另外一种金属即起着缓冲作用, 从而提高了材料的循环稳定性. 而加入了 Sb 使其首周期不可逆容量增大, 其库仑效率略有降低, 这可能增强了电极的极化<sup>[9]</sup>.

图 6 示出纯 Sn 电极和 Sn-SnSb 合金电极的库仑效率曲线, 从图 6 可以看出, 两种电极的首次库仑效率均较低, 这可能的原因有: 材料的纳米化增大了比表面积, 电池副反应增多(如电解液的分解

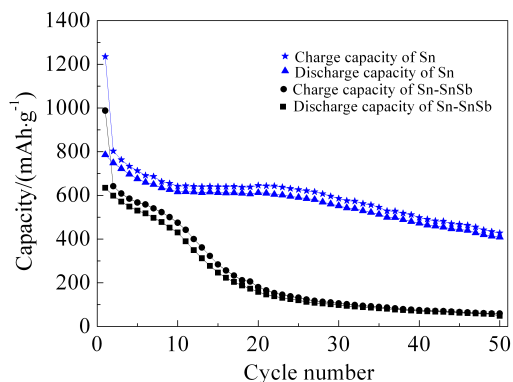


图 5 Sn 和 Sn-SnSb 合金电极的循环寿命曲线

Fig. 5 Cycling performances of Sn electrode and Sn-SnSb alloy electrode

和 SEI 膜的形成);其次,电极制备过程部分电极材料被氧化形成了氧化物;再者,电极材料的体积膨胀产生的机械应力使部分 Li 不能从电极中脱出,形成“死锂”<sup>[18]</sup>。由于纯 Sn 电极的粉化、脱落,使得 Sn 电极的库仑效率出现较大波动,而 Sn-SnSb 合金电极从第 2 周期循环开始一直保持很高的库仑效率。

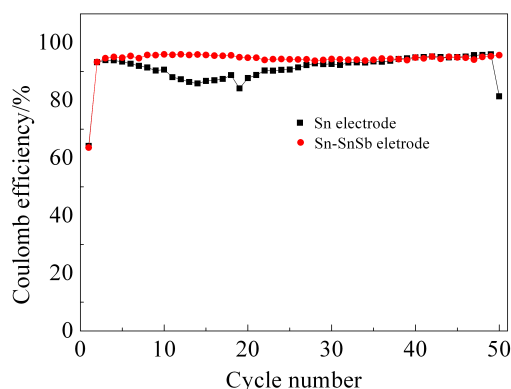


图6 纯 Sn 电极和 Sn-SnSb 合金电极的库仑效率曲线

Fig. 6 Coulombic efficiency curves of Sn and Sn-SnSb electrodes

### 3 结 论

以  $\text{SnCl}_2$  和  $\text{SbCl}_3$  为原料通过有机液相化学还原成功合成了单分散球形纳米 Sn 和 Sn-SnSb 合金两种材料,纯 Sn 电极的循环性能不稳定,随充放电周期循环其容量迅速衰减;而其与锑形成 Sn-SnSb 合金后,二者相互缓冲,从而提高该电极的循环性能,其首周期的放电容量(脱锂)为  $785.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,50 周期循环,其容量保持  $409.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 参考文献(References):

- [1] Lee S H, Mathews M, Toghiani H, et al. Fabrication of carbon-encapsulated mono-and bimetallic (Sn and Sn/Sb alloy) nanorods-potential lithium-ion battery anode materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(11): 2306-2314.
- [2] Guo H, Zhao H L, Jia X D, et al. Synthesis and electrochemical characteristics of Sn-Sb-Ni alloy composite anode for Li-ion rechargeable batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42 (5): 836-843.
- [3] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(1/2): 31-50.
- [4] Yang J, Winter M, Besenhard J O. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid*

- State Ionics*, 1996, 90(1/4): 281-287.
- [5] Yoshinaga H, Kawabata A, Xia Y, et al. New V-Sn alloys prepared by powder metallurgy for lithium battery negative electrode[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2002, 49(1): 37-43.
- [6] Kim D G, Kim H, Sohn H J, et al. Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 104 (2): 221-225.
- [7] Mao O, Dunlap R A, Dahn J R. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode materials for Li-ion batteries: I. The  $\text{Sn}_2\text{Fe-C}$  system[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 405-413.
- [8] Mukaibo H, Momma T, Osaka T. Changes of electro-deposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 457-463.
- [9] Zhao H L, Yin C L, Guo H, et al. Studies of the electrochemical performance of Sn-Sb alloy prepared by solid-state reduction[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 (2): 916-920.
- [10] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, et al. Ultrafine Sn and  $\text{SnSb}_{0.14}$  powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146(11): 4009-4013.
- [11] Wolfenstine J, Campos S, Foster D, et al. Nano-scale  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109 (1): 230-233.
- [12] Mukaibo H, Osaka T, Reale P, et al. Optimized Sn/SnSb lithium storage materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1/2): 225-228.
- [13] Trifonova A, Wachtler M, Wagner M R, et al. Influence of the reductive preparation conditions on the morphology and on the electrochemical performance of Sn/SnSb [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 168(1/2): 51-59.
- [14] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(2):151-160.
- [15] Zhao H L, Zhu Z M, Yin C L, et al. Electrochemical characterization of micro-sized Sb/SnSb composite anode[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110(2/3): 201- 205.
- [16] Rom I, Wachtler M, Papst I, et al. Electron microscopical characterization of Sn/SnSb composite electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 143 (3/4): 329-336.
- [17] Wang Z, Tian W H, Li X G. Synthesis and electrochemistry properties of Sn-Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Com-*

pounds, 2007, 439(1/2): 350-354.

[18] Huang K L (黄可龙), Zhang G (张戈), Liu S Q (刘素琴),  
et al. Synthesis and eletrochemical performance of

Sn-SnSb/graphite composite materials[J]. Chinese Journal  
of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2006, 22(11):  
2076-2079.

## Preparation and Lithium Storage Performance of Sn-SnSb Nanoparticles

XIAO Yao<sup>1</sup>, WU Jiao-hong<sup>2</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, HUANG Ling<sup>1\*</sup>, LI Jun-tao<sup>2</sup>, SUN Shi-gang<sup>1</sup>

(1. *Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

**Abstract:** Tin was widely studied as alternative anode material to carbon for lithium-ion batteries thanks to its much higher theoretical capacity. However, a pure tin electrode suffers severely from its poor cycleability due to mechanical fatigue caused by volume change during lithium insertion and extraction processes. Tin-based alloy may improve the cycleability property of tin electrode. In this article, we report facile synthesis of spherical Sn-SnSb nanoparticles using a simple solvent-thermal approach. It is amazing to find that the spherical Sn-SnSb nanoparticles can circumvent volume changes effectively during the charge-discharge process. Electrochemical discharge/charge results show that the spherical Sn-SnSb nanoparticles electrode exhibits much better cycle ability than the pure Sn electrode, with the first charge capacity and discharge capacity of 1235.9 and 785.9 mAh · g<sup>-1</sup>, respectively. After 50th cycling, the discharge capacity is reduced to 409.2 mAh · g<sup>-1</sup>.

**Key words:** spherical Sn-SnSb nanoparticles; lithium ion batteries; negative electrode