

锂离子电池碳包覆锡负极性能研究

刘贵昌*, 申晓晓, 王立达

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 应用水热法分解葡萄糖制作锂离子电池碳包覆锡负极. 充放电测试表明, 添加 5% (by mass) 乙炔黑导电剂的该电极初始放电比容量达 $967 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 50 周循环其放电比容量仍保持 $362 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于锡电极的比容量 (50 周循环, $166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). 碳包覆可防止锡粉团聚, 降低锡的不可逆容量损失. 而添加乙炔黑可降低碳包覆电极与电解液间的交流阻抗, 改善电极内部锂离子及电子的传导通道, 从而也提高了该电极的初始放电比容量.

关键词: 锂离子电池; 碳包覆; 锡负极; 循环性能

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

与目前商用锂离子电池的石墨负极相比, 锡基材料有较高的理论容量 ($994 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). 但锡电极在充放电过程发生巨大的体积膨胀 (体积膨胀率 $>300\%$)^[1], 致使其活性物质裂纹或粉化, 材料容量损失较大. 纳米化^[2]和复合成分^[3-5]可改善锡电极这一缺点, 而采用合适的粘结剂或导电剂可提高电极的性能^[6]. 本文研究碳包覆锡电极性能, 并探讨添加羧甲基纤维素钠 (CMC) 粘结剂、乙炔黑导电剂对电极电化学性能的影响.

1 实验

1.1 碳包覆锡粉的制备

取 1 g 葡萄糖 (纯度 $>98.0\%$) 溶于 40 mL 去离子水中, 又加入 1 g 锡粉 (纯度 $>99.7\%$, 粒度 $<100 \text{ nm}$), 搅匀密封于高压反应釜 (反应 3 h, 180°C). 将产物用去离子水及丙酮反复冲洗、过滤和干燥 (80°C), 即得碳包覆锡粉.

1.2 电极与三电极体系

将碳包覆锡粉 (或锡粉) 与 CMC (纯度 $>97.0\%$) 按质量配比 80:20 (或碳包覆锡粉、CMC 和乙炔黑按质量配比 75:20:5) 混匀, 磁力搅拌 24 h. 将该混合物涂覆于镍网 (1 cm^2), 80°C 下干燥 1 h. 压片, 200°C 下真空干燥 3 h 即可. 制备的锡电极、碳包覆锡电极及添加乙炔黑的碳包覆锡电极分别标记为 Sn、Sn-C、Sn-C/AB.

将锡基底工作电极、锂片对电极、 Li^+/Li 参比电极和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 的 EC-DEC 电解液在手套箱组装三电极体系.

1.3 测试

使用元素分析仪 (YANKO CHN CORDER MT-5 型) 测定材料的元素含量. 使用场发射扫描电子显微镜 (JSM-6510 LA 型) 观察材料形貌, 加速电压 15 kV. 使用恒流充放电仪 (Hokuto Denko, HJR-110mSM6) 测试电极充放电曲线, 电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压区间 0.1 ~ 2.0 V. 采用自动极化系统 (Hokuto Denko, HZ5000) 测试循环伏安曲线, 扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压区间 0.1 ~ 2.0 V. 不同周期循环电极电化学阻抗测试 (开路电位), 交流频率 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$, 信号幅值 5 mV.

2 结果与讨论

2.1 元素分析与电镜观测

元素分析表明, 碳包覆锡粉中元素 C、H、Sn 含量分别为 5.4%、0.79%、93.81%. 图 1 示出锡粉与碳包覆锡粉的透射电镜 (TEM) 照片. 由图可见, 锡粉表面比较平滑, 球形颗粒小于 100 nm (图 1A), 而碳包覆锡粉表面覆盖一层疏松的无定形碳 (图 1B).

图 2 示出锡电极、碳包覆锡电极和添加乙炔黑的碳包覆锡电极的扫描电镜 (STM) 照片. 可以看

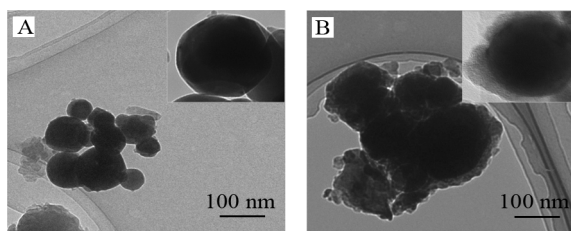


图 1 锡粉(A)和碳包覆锡粉(B)的透射电镜图照片(插图
为放大照片)

Fig. 1 TEM images of the tin powders (A) and carbon coated tin powders (B) (the inserts are the enlarged ones)

出,锡颗粒紧密粘结且团聚成较大的颗粒(图 2A),碳包覆可抑制锡颗粒团聚(图 2B),添加乙炔黑可使锡颗粒更均匀地分散(图 2C).

2.2 循环伏安与充放电曲线

图 3 分别给出三种电极的循环伏安曲线.从图 3 看出,锡电极首次扫描到 1.3 ~ 0.8 V 附近出现的峰对应于固体电解质界面膜 (Solid Electrolyte Interface, SEI) 的生成反应^[7], 0.4 ~ 0.1 V 及 0.6 ~ 0.5 V 区间的两个峰对应于嵌锂反应, 而回扫时 0.5 ~ 1.0 V 区间内出现的峰对应于脱锂反应(图 3A).碳包覆锡电极锂离子的嵌入和脱出反应峰窄且小,锡没有充分参与反应. 嵌锂反应峰处于较低的电位, 反应活性低或反应受阻. 脱锂反应电流峰随着循环周期增加而明显增强,此时电极活性物质才逐渐活化,这可能是无定形碳导电性欠佳,与锡粉、粘结剂间未能形成供锂离子和电子传导顺畅通道^[8](图 3B). 添加乙炔黑碳包覆锡电极充放电过程均出现了多个反应峰,该峰对应于锂与锡,可形成多种合

金相,锂离子在锡晶格中的嵌入/脱出更完全. SEI 生成峰增大,乙炔黑将有助于 SEI 膜的形成,并减少电极活性物质的不可逆消耗(图 3C).

图 4 给出三种电极 100 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线. 可以看出,碳包覆锡电极的放电容量随着循环周期增加而逐渐增大,从初始周期 59 mAh·g⁻¹ 增至 503 mAh·g⁻¹ (9 周期). 而添加乙炔黑的碳包覆锡电极初始放电容量已达 967 mAh·g⁻¹, 接近于锡电极理论容量 994 mAh·g⁻¹, 这表明添加少量乙炔黑即可有效改善碳包覆锡电极的锂离子以及电子传导路径.

2.3 电极循环寿命与充放电效率

图 5 为三种电极的循环性能曲线. 如图所见,锡电极的循环寿命衰减迅速,50 周循环其比容量仅为 166 mAh·g⁻¹; 而碳包覆锡电极经初始 9 循环周期可逐渐活化,其后即缓慢衰减,50 周循环其比容量仍有 362 mAh·g⁻¹; 添加乙炔黑的碳包覆锡电极则始终具有较好的循环寿命,且前期没有锡的活化过程.

图 6 比较了三种电极的充放电效率. 如图所见,碳包覆锡电极初始的几循环周期,其充放电效率由 28% 迅速增至 90% 以上,此阶段相应于电极的活化过程. 最初,很大部分充电电流用以疏通电极内部离子及电子的传导通道. 经 10 周循环,各电极均达到较稳定的充放电效率,其中,碳包覆锡电极的充放电效率最高,经几个循环周期即可维持于 95% 以上. 经碳包覆,该电极在一定程度上抑制了活性物质(锡)在充放电过程的不可逆损失,维持着电极结构的稳定^[9].

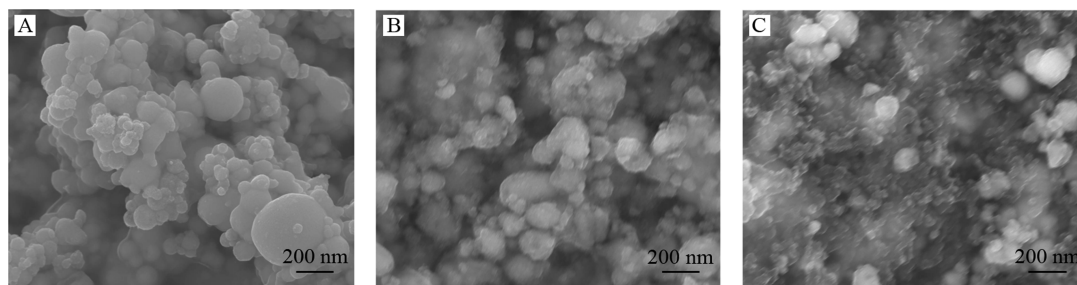


图 2 三种电极的扫描电镜照片 A. 锡电极; B. 碳包覆锡电极; C. 添加乙炔黑的碳包覆锡电极

Fig. 2 SEM images of three types of electrodes A. tin electrode; B. carbon coated tin electrode; C. carbon coated tin electrode with the addition of acetylene black

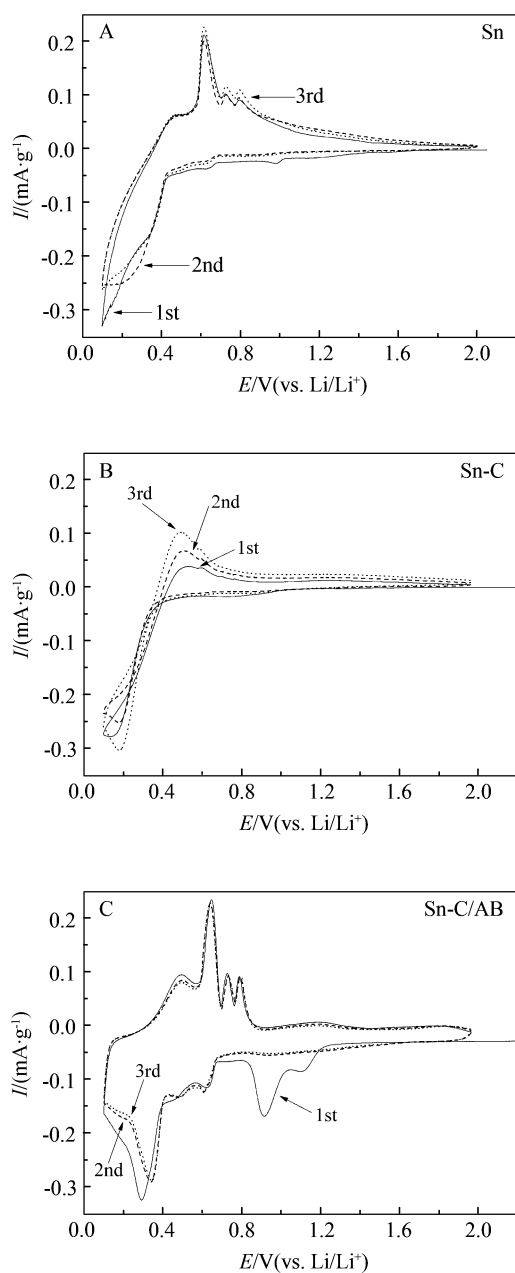


图3 三种电极的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of three types of electrodes A. tin electrode; B. carbon coated tin electrode; C. carbon coated tin electrode with the addition of acetylene black

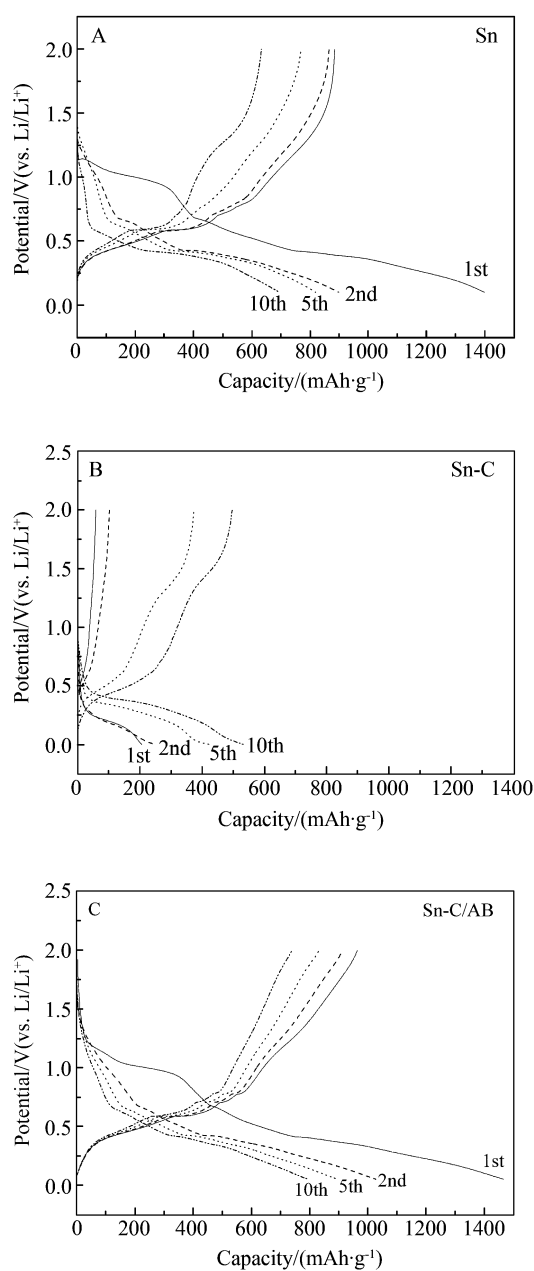


图4 三种电极的充放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of three types of electrodes A. the tin electrode; B. carbon coated tin electrode; C. carbon coated tin electrode with the addition of acetylene black

2.4 电极交流阻抗谱图

图7给出三种电极第1、2、5和10循环周期的交流阻抗测试谱图。从谱图看出,电极交流阻抗谱图由高中频区的半圆与低频区的一条斜线构成,分别代表充放电过程电极与电解液界面的电荷传递阻抗和锂离子的扩散阻抗^[10]。循环周期增加,碳

包覆锡电极的总阻抗均比锡电极的总阻抗大,这可能是无定形碳导电性不佳,须有一电化学活化过程;锡电极的阻抗急增,而碳包覆锡电极的阻抗增幅均匀。在添加乙炔黑的碳包覆锡电极中,交流阻抗图谱在低频区有一条近似45°的斜线,界面交流阻抗极小,这可能是乙炔黑电子和离子的传

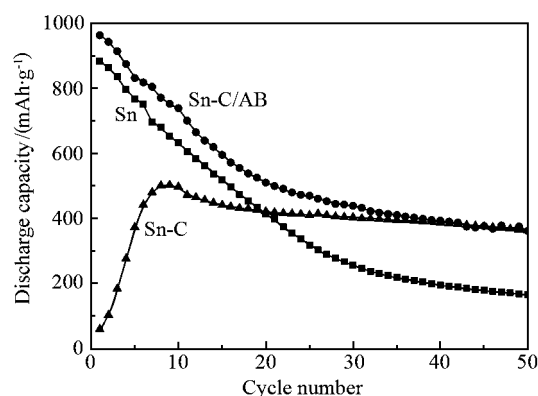


图 5 三种电极的循环性能曲线

Fig. 5 Cycle performances of three types of electrodes

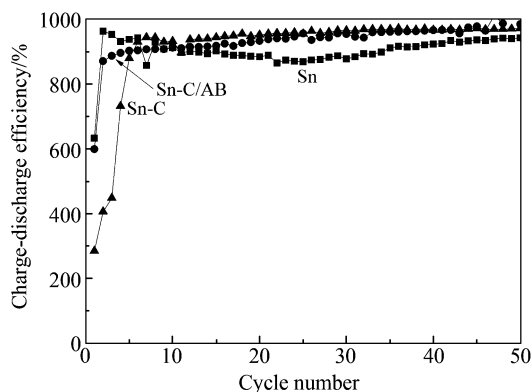


图 6 三种电极的充放电效率曲线

Fig. 6 The charge-discharge efficiencies of three types of electrode

导性更佳^[8],其电极阻抗无明显变化,电极结构稳定.

3 结 论

添加乙炔黑的碳包覆锡电极初始比容量达 967 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,50 周循环其比容量仍保持 362 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 碳包覆锡电极可形成一个保护层,在一定程度上阻止锡颗粒的团聚. 添加乙炔黑导电剂有效地降低电极与电解液间的交流阻抗,改善电极中锂离子的传递性.

参考文献(References):

[1] Zhang T, Fu L J, Gao J, et al. Nanosized tin anode prepared by laser-induced vapor deposition for lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174 (2): 770-773.

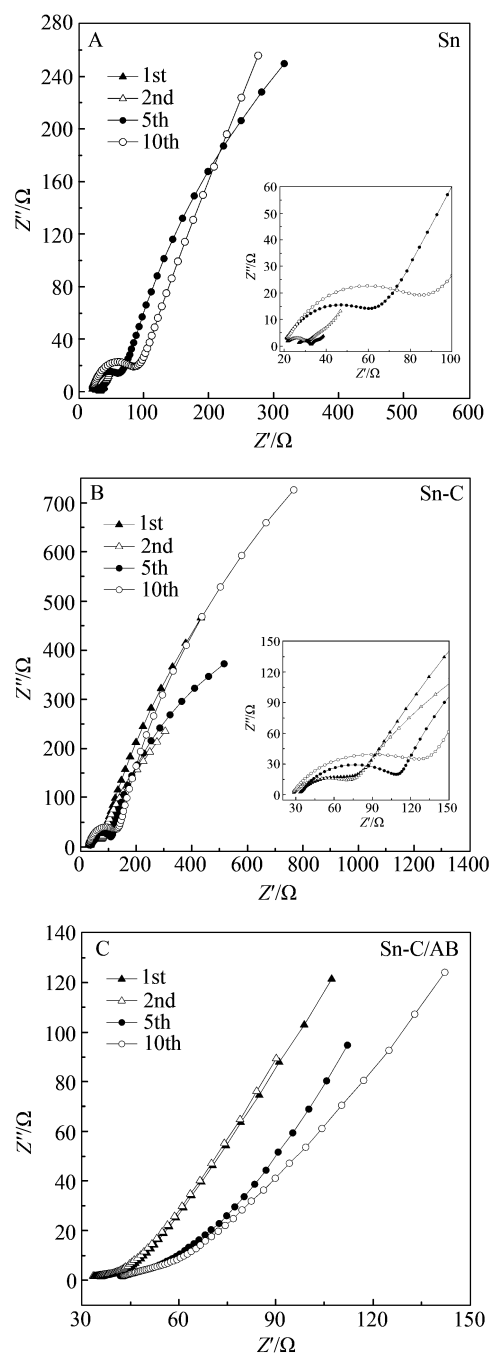


图 7 三种电极的交流阻抗谱图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra (Nyquist plots) of three types of electrodes A. tin electrode; B. carbon coated tin electrode; C. carbon coated tin electrode with the addition of acetylene black

[2] Bazin L, Mitra S, Taberna P L, et al. High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(2): 578-582.

[3] Liu S, Li Q, Chen Y X, et al. Carbon-coated copper-tin al-

- loy anode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1/2): 694-698.
- [4] Zou L, Gan L, Kang F Y, et al. Sn/C non-woven film prepared by electrospinning as anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (4): 1216-1220.
- [5] Yu H W, Hu S J, Hou X H, et al. Electrochemical performance of tin aluminum thin film anode for lithium ion battery[M]// Gu Z W, Han Y F, Pan F H, et al. Materials Science Forum, Switzerland, Trans Tech Publications Ltd, 2009, 610-613: 467-471.
- [6] Li J, Le D B, Ferguson P P, et al. Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (8): 2991-2995.
- [7] Song S W, Baek S W. Surface layer formation on Sn anode: ATR FTIR spectroscopic characterization[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(4): 1312-1318.
- [8] Li H Q, Zhou H S. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: Present and future [J]. Chemical Communications, 2012, 48(9): 1201-1217.
- [9] Wang Z, Tian W H, Liu X H, et al. Synthesis and electrochemical performances of amorphous carbon coated Sn-Sb particles as anode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180 (12): 3360-3365.
- [10] Du Z J, Zhang S C, Jiang T, et al. Preparation and characterization of three-dimensional tin thin film anode with good cycle performance[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(10): 3537-3541.

Properties of Carbon Coated Tin Negative Electrode for Lithium-Ion Battery

LIU Gui-chang*, SHEN Xiao-xiao, WANG Li-da

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Carbon coated tin powder was prepared by decomposing glucose applying a hydrothermal method, and was further used as the active material for negative electrode of lithium secondary battery. Charge-discharge tests show that the carbon coated tin electrode with the addition of 5% (by mass) acetylene black as a conductive agent could obtain an initial discharge capacity of $967 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and a discharge capacity of $362 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles, which is much higher than that of tin electrode ($166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles). The coated carbon hinders the agglomeration of tin powder and reduces the irreversible capacity loss of tin. The addition of acetylene black could reduce the impedance between the electrode and the electrolyte, therefore, improve the transfer property of lithium ions and the electrons within the electrode, which contribute to the higher initial discharge capacity.

Key words: lithium-ion battery; carbon coating; tin negative electrode; cycle performance