

Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 负极材料的制备及性能研究

方国清, 刘伟伟, 贺诗词, 张 茜, 郑军伟, 李德成*

(苏州大学化学电源研究所, 江苏 苏州 215006)

摘要: 以金属氧化物和蔗糖为原料,经混合球磨,高温碳热还原制备 Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 复合负极材料. 采用 XRD、SEM 测试样品结构,观察样品形貌. 电化学性能测试表明,Sn-Co-Zn-C 电极首次嵌锂比容量 $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,45 次循环后比容量 $369 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其比容量和循环寿命好.

关键词: 碳热还原法; 锂离子电池; 负极材料; Sn 基合金

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

商品化锂离子电池主要采用天然石墨或改性石墨为负极材料,其理论比容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)难以满足高比能量锂离子电池的发展需求. 金属锡理论储锂容量高($994 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、价格低廉,但在锂嵌脱过程,锡发生严重的体积变化而引起粉化、失效^[1-2]. 人们尝试通过掺杂活性、非活性元素与锡构成合金或复合材料,以缓解材料的体积膨胀. 报道的锡基合金主要有 Sn-Co^[3]、Sn-Cu^[4]、Sn-Fe^[5]、Sn-Co-C^[6-12] 等. 其中 Sn-Co-C 电极复合材料已商业化. 然而,该材料体系成本较高,不可逆容量较大. 而碳热还原法制作简便,成本低,污染少,已用于 Sn-Co-C 复合材料的开发^[13].

本文采用蔗糖碳源,通过氧化物碳热还原法制备 Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 复合材料,并研究了不同碳配比、掺 Zn、Fe 复合材料的结构和电化学性能.

1 实验

1.1 材料制备

1) Sn-Co-C 复合材料

将 Sn、Co 和 C 质量配比分别为 3:2:30,3:2:35 和 3:2:40 的混合物(氧化物和蔗糖)放入玛瑙球磨罐,加少量的去离子水,球磨 2 h 后将物料移入密封管式炉中,通氮气保护,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率调至 $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 8 h,自然冷却. 将该三种物料分别在玛瑙研钵磨碎即可.

2) Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 复合材料

将 Sn、Co、Zn (Fe) 和 C 按质量配比 3:1:1:35 混合,依上述步骤,即可得 Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 复合材料.

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射分析仪(Rigaku Rint 1000,日本)测试样品,铜靶, K_{α} 射线,扫描速率 $6^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $15^{\circ} \sim 75^{\circ}$,电子扫描显微镜(Hitachi S-4700)观察样品的微观形貌.

1.3 电池组装与测试

由复合材料、导电剂(Super-P)和粘结剂(PVDF)按质量配比 8:1:1 压制电极,与金属锂对电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/EC + DMC(体积比 1:1)电解液,Celgard 2500 隔膜,在氩气气氛的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池. 采用 LAND 测试系统测试电池,充放电曲线的电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电电压区间为 $0.05 \sim 3 \text{ V}$.

2 结果与讨论

2.1 材料结构与形貌表征

图 1 为 Sn-Co-C 复合材料的 XRD 谱图. 从图 1 可以看出,三种碳配比样品均有 CoSn, CoSn₂ 和 Sn 相组分. 碳含量增加,谱图没有呈现新相,但其三相的主要衍射峰强度有所减弱. 图 2 是 Sn-Co-C(质量配比 3:2:35)复合材料的 SEM 照片,可以看出,复合材料的颗粒呈不规则形状,其粒径为 $0.1 \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$.

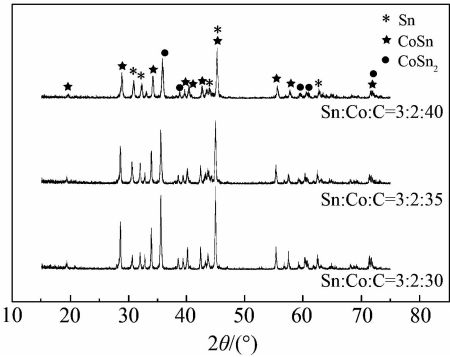


图 1 不同碳配比的 Sn-Co-C 复合材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of different Sn-Co-C composites

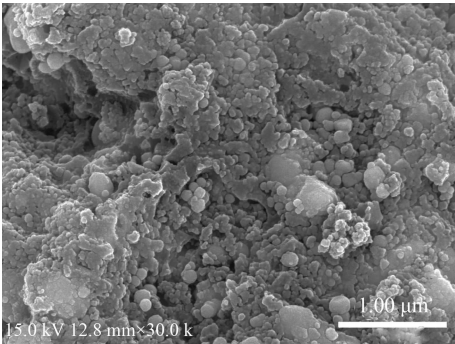


图 2 Sn-Co-C (3:2:35) 复合材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of Sn-Co-C (3:2:35) composite

图 3 所示是掺 Zn 或 Fe 元素的 Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 复合材料的 XRD 衍射谱图。可以看出, 掺 Zn 后, 其样品为 CoSn、CoSn₂、Sn、Zn 多相共存, 样品 XRD 衍射峰明显增宽, 且向高角度方向偏移, 这可能与晶粒应力有关。掺 Fe 后, Co 被 Fe 部分取代后, 样品主要有 CoSn、CoSn₂、FeSn₂、Sn 四种组分, 其衍射峰也增宽, 且向低角度方向偏移。因 Zn 原子半径 (0.142 nm) 小于 Co 的原子半径 (0.152 nm), 而 Fe 的原子半径 (0.156 nm) 大于 Co 的原子半径^[14], 故样品衍射峰移动可能源于掺杂与被取代元素原子半径的差异。

2.2 电化学性能

图 4 是不同碳配比的 Sn-Co-C 电极的首次充放电曲线。从图 4 中可以看出, Sn-Co-C (3:2:30) 电极首次嵌锂比容量 389 mAh·g⁻¹, 脱锂比容量 243 mAh·g⁻¹, 首次库仑效率为 62.5%; Sn-Co-C (3:2:35) 电极首次嵌锂比容量 424 mAh·g⁻¹, 脱锂比容量 241 mAh·g⁻¹, 首次库仑效率为 56.8%; Sn-Co-C (3:2:40) 电极首次嵌锂比容量 491 mAh·g⁻¹, 脱锂比容量 255 mAh·g⁻¹, 首次库仑效率为

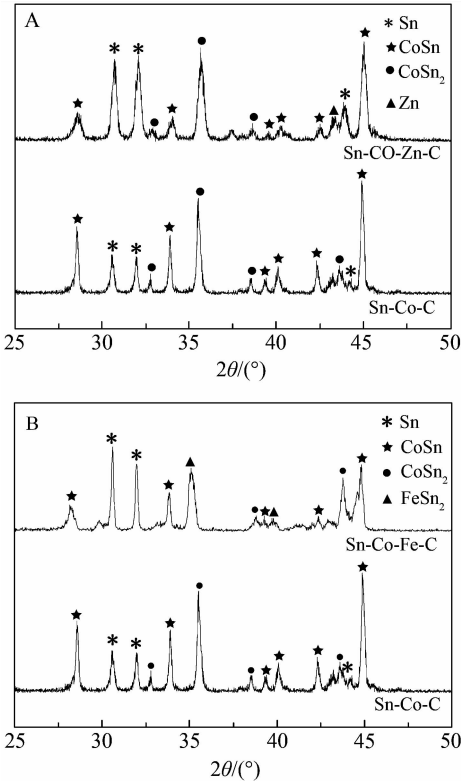


图 3 Sn-Co-Zn-C (A) 和 Sn-Co-Fe-C (B) 复合材料的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of Sn-Co-Zn-C (A) and Sn-Co-Fe-C (B) composites

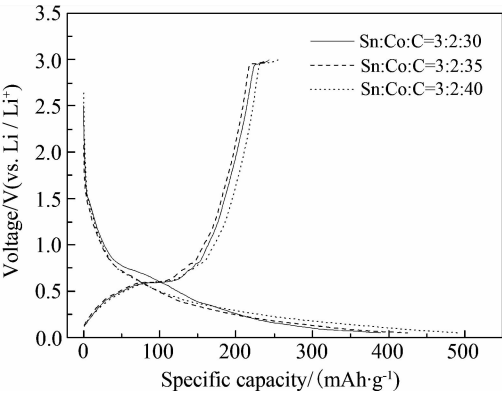


图 4 不同碳配比的 Sn-Co-C 电极的首次充放电曲线
Fig. 4 The first charge and discharge curves of different Sn-Co-C composites

51.9%, 其嵌锂比容量较高, 而库仑效率较低。各电极在 0.4 ~ 0.6 V 均有明显的 Li₃Sn 合金反应平台^[8]。

图 5 是 Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) 电极的首次充放电曲线。从图中可以看出, Sn-Co-Zn-C 电极首

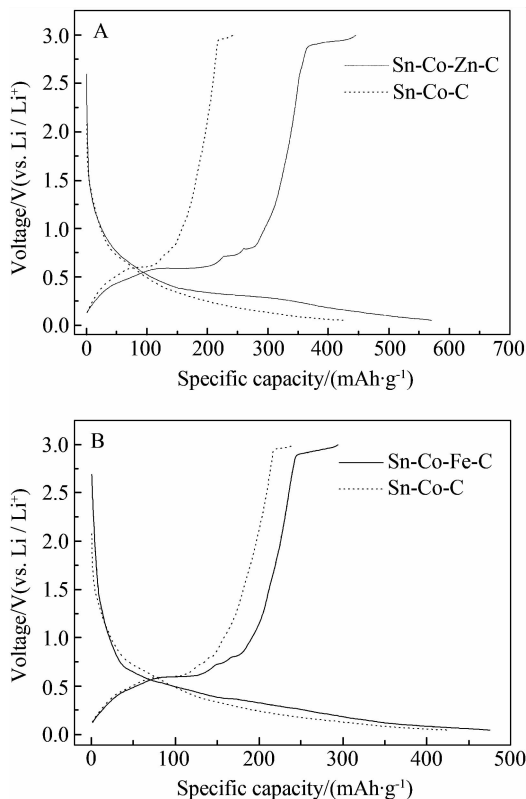


图5 Sn-Co-Zn-C (A) 和 Sn-Co-Fe-C (B) 电极的首次充放电曲线

Fig. 5 The first charge and discharge curves of Sn-Co-Zn-C (A) and Sn-Co-Fe-C (B) composites

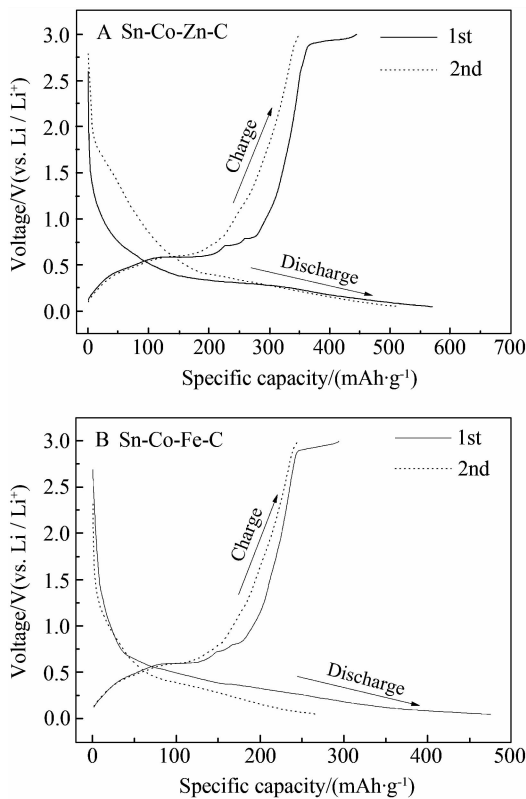


图6 Sn-Co-Zn-C (A) 和 Sn-Co-Fe-C (B) 电极的充放电曲线

Fig. 6 The charge and discharge curves of Sn-Co-Zn-C (A) and Sn-Co-Fe-C (B) composites

次嵌锂比容量 $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 脱锂比容量 $445 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 77.9%; Sn-Co-Fe-C 电极首次嵌锂比容量 $475 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 脱锂比容量 $294 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 61.9%。掺 Zn 或 Fe 后, 电极比容量分别提高 $147 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $51 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率分别提高了 21.1% 和 5.1%。首次脱锂的过程中, 2.9 V 平台比较长, 在第 2 次充放电, 该平台均消失, 说明该反应不可逆 (见图 6)。

图 7 是不同碳配比的 Sn-Co-C 电极的循环寿命曲线, Sn-Co-C (3:2:35) 电极 45 周循环后比容量为 $287 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其循环寿命较好, 而可逆容量较低。

图 8 示出 Sn-Co-M-C ($M = \text{Zn}, \text{Fe}$) 电极的循环寿命曲线。从图 8 中可以看出, Sn-Co-Fe-C (31:1:35) 电极首次放电比容量 $475 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 45 周后其比容量仅 $240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Sn-Co-Zn-C (3:1:1:35) 电极首次放电比容量为 $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 45 周后其比容量为 $369 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可推测掺 Fe 或 Zn 后, 样品晶粒产生较大的应力, 故在一定

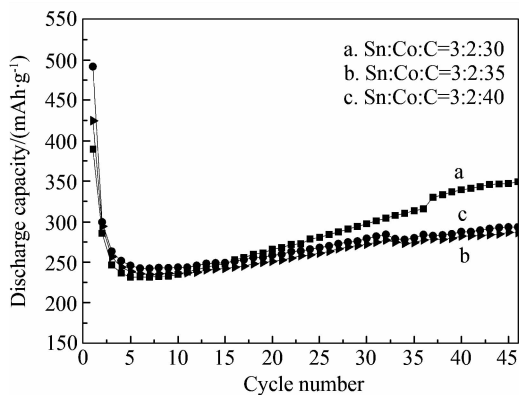


图7 不同碳配比 Sn-Co-C 电极的循环寿命曲线

Fig. 7 Cycling performances of Sn-Co-C composites

程度上抑制了锂脱嵌过程晶粒的应力变化。

3 结 论

金属氧化物和蔗糖, 按不同质量配比高温碳热还原制备 Sn-Co-M-C ($M = \text{Zn}, \text{Fe}$) 复合负极材料。Sn-Co-Zn-C (3:1:1:35) 电极首次比容量为 571

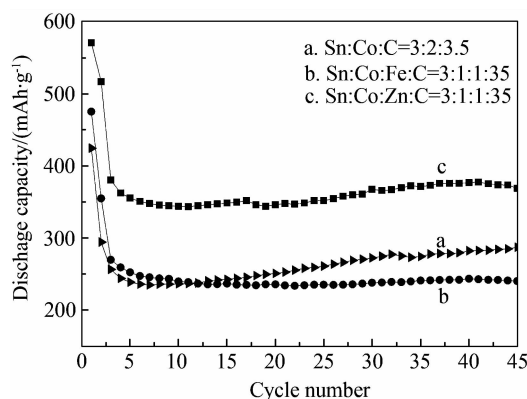


图8 Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe)电极的循环寿命曲线

Fig. 8 Cycling performances of Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) composites

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 45周循环后其比容量为 $369 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 掺Zn有助于提高电极比容量并改善其循环寿命。

参考文献 (References):

- [1] Winter M, Besenhard J. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45 (1/2): 31-50.
- [2] Benedek R, Thackeray M. Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(2): 406-411.
- [3] Tamura N, Fujimoto M, Kamino M, et al. Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (12): 1949-1956.
- [4] Xia Y Y, Sakai T, Takuya F, et al. Flake Cu-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(5): A471-A 481.
- [5] Mao O, Dahn J R. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode materials for Li-ion batteries-II. The

SnFe system [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 414-422.

- [6] Li M Y, Liu C I, Shi M R, et al. Nanostructure Sn-Co-C composite lithium ion battery electrode with unique stability and high electrochemical performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(8): 3023-3028.
- [7] Chen Z X, Qian J F, Cao Y L, et al. Preparation and electrochemical performance of Sn-Co-C composite as anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 730-732.
- [8] Ferguson P, Todd A, Dahn J. Comparison of mechanically alloyed and sputtered tin-cobalt-carbon as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 1(10): 25-31.
- [9] Huang T, Yao Y, Wei Z, et al. Sn-Co-artificial graphite composite as anode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 1(56): 476-482.
- [10] Hassoun J, Mulas G, Panero S, et al. Ternary Sn-Co-C Li-ion battery electrode material prepared by high energy ball milling [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 8(9): 2075-2081.
- [11] Cui W J, Wang F, Xia Y Y, et al. Nanostructural CoSnC anode prepared by CoSnO_3 with improved cyclability for high-performance Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 13(56): 4812-4818.
- [12] Todd A, Ferguson P, Dahn J, et al. Tin-based materials as negative electrodes for Li-ion batteries: Combinatorial approaches and mechanical methods [J]. *International Journal of Energy Research*, 2010, 6 (34): 535-555.
- [13] He J C, Zhao H L, Wang M W, et al. Preparation and characterization of Co-Sn-C anodes for Li-ion batteries [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 171(1/3): 35-39.
- [14] Clementi E, Raimondi D L. Atomic screening constants from SCF functions [J]. *The Journal of chemical physics*, 1963, 38(11): 2686-2689.

Preparation and Performance of Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) Composites as an Anode Material

FANG Guo-qing, LIU Wei-wei, HE Shi-ci, ZHANG Qian,
ZHENG Jun-wei, LI De-cheng*

(Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China)

Abstract: The anode materials of Sn-Co-M-C (M = Zn, Fe) composites were prepared by carbothermal reduction method from metal oxides and sucrose in N_2 atmosphere. Their structural and electrochemical properties were studied by XRD, SEM and charge-discharge test. Among them, the Sn-Co-Zn-C composite showed higher specific capacity and good cycle performance. The initial special discharge capacity of $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ could be obtained, while $369 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was still kept after 45 cycles.

Key words: carbothermal reduction method; lithium-ion battery; cathode material; Sn-based alloy