

锂离子电池负极 Sn/Ni₃Sn₄ 合金的制备和表征

袁庆丰, 卜冬蕾, 王文璐, 陈春华

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 采用湿化学还原法及高能球磨处理工艺制备了 Sn/Ni₃Sn₄ 双相合金体系, 用 XRD 和 SEM 对其晶体结构和颗粒形貌进行了分析, 以循环伏安法和恒电流循环对其电化学性能进行了表征. 结果表明, Sn/Ni₃Sn₄ 合金相由 1~4 μm 的团聚体组成. 该合金材料表现出 96.4% 的首次库仑效率和较高的比容量. 截止电压对其循环性能有很大的影响, 0.3~1.0 V 的电压区间显示出相对优良的循环稳定性.

关键词: 锂离子电池; 负极; Sn-Ni 合金; 截止电压

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)06-0983-04

1 前言

锂离子二次电池的储能密度在很大程度上取决于负极的嵌锂容量, 因而锂离子电池的负极已成为人们研究的热点之一^[1,2]. 在已商品化的锂离子电池中, 负极活性材料主要是石墨, 其理论比容量为 372 mA·h/g^[3], 仅为金属锂理论比容量(3860 mA·h/g)的 10%. 另一方面, 能嵌锂的金属或合金负极材料一般具有较高的比容量, 其中金属 Sn 的理论比容量达 990 mA·h/g, Si 的理论比容量为 4200 mA·h/g, 远高于碳. 但合金类负极的反复脱嵌导致其在充放电过程中体积变化较大, 逐渐粉化失效, 再加之金属间相很脆, 因此循环性能不好^[4,5]. 解决此困难的办法之一就是制备超细合金活性体系, 因为它们在锂化过程中绝对体积变化小, 并且锂化时伴随生成的非活性材料能起到分散缓冲介质的作用, 从而具有良好的循环性能. 这样的合金体系包括 A₂B 型, 如 Sb₂Ti, Sn₂Co, Sn₂Fe^[6,7]和 Cu₆Sn₅^[8]等.

锡镍合金(SnNi_x)具有高的理论比容量和首次放电容量(大于 1000 mA·h/g)^[9,10]. 但是由于其首次充放电的库仑效率太低, 只能达到 60%~70%^[11,12], 容量衰减较快^[12,13], 严重限制了其广泛应用. 如果采用无定形或纳米级别的粉体或其复合物作为锂离子电池的负极材料, 可以有效地克服由于体积效应引起的电极片破裂现象^[14,15], 从而达到改善其电化学性能的目的. 本工作通过湿化学还原法制备超细粉体的前驱物, 再进行高能球磨, 成功地制备了双相 Sn/Ni₃Sn₄ 超细合金粉体, 并且将这种细小的双相复合体颗粒作为锂离子电池的负极材料. 电化学性能测试结果表明, 该合金样品在合适的充放电电压区间呈现出得到改善的循环稳定性, 是可选

的锂离子电池负极材料. 文献中尚无 Ni₃Sn₄/Sn 双相合金体系制备和表征的研究, 尤其是充放电截止电压对该体系电化学性能的影响更是未见报道.

2 实验

将 0.1 mol/L SnCl₂·2H₂O 和 0.1 mol/L NiCl₂·2H₂O 溶解于去离子水中, 搅拌 2 h, 待均匀后, 加入与金属离子总摩尔数相同的柠檬酸三钠(C₆H₅Na₃O₇·2H₂O). 加入氨水调节溶液的 pH 值为 5.0~7.0. 待均匀后, 逐滴加入 0.1 mol/L 的 NaBH₄ 溶液, 直到没有气泡产生为止. 再继续搅拌 1 h, 得到黑色沉淀. 将其滤出, 用去离子水、稀盐酸、乙醇清洗数遍后, 在真空条件下 70 °C 干燥, 研磨后得到一种黑色粉末. 将部分样品在手套箱(MBraun Labmaster130)中氩气气氛保护下装入球磨罐, 按钢球与样品的质量比为 15 装料. 球磨时的转速控制为 200 r/min, 球磨 22 h 得到最终的黑色粉体.

样品的 X 射线衍射分析在飞利浦 X'Pert Pro Super X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, K α 辐射源($\lambda=0.15418$ nm, 扫描速率 0.05°/s), 测试样品的相组成和结构. 采用日立 X-650 扫描电镜分析试样的组织形貌.

将制得的黑色粉体样品调制浆料, 组成为样品: 乙炔黑:PVDF=8:1:1(质量比), 刮拉成电极膜, 晾干待用. 在手套箱中制得样品/Li 扣式电池(2032 尺寸), 电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆/(EC+DEC)(质量比 1:1), 隔离膜为 Celgard 2400.

在电池循环系统(新威 TBS-610)中测试电池循环特性, 电流为 0.31 mA. 研究了不同充放电电压区间对电化学性能的影响, 选取的电压区间段为 0~1.8, 0.01~1.8, 0.1~1.8, 1.2~1.8, 0.3~1.4, 0.3~1.0 V. 同时, 在 CHI604A

收稿日期: 2005-11-11, 修回日期: 2006-01-13

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(编号: 50372064; 20471057)

作者简介: 袁庆丰(1981-), 男, 安徽省东至县人, 硕士研究生, 材料化学专业; 陈春华, 通讯联系人, Tel: 0551-3602938, E-mail: cchchen@ustc.edu.cn.

电化学工作站上测试电池的循环伏安特性, 电压范围为 0~3.0 V, 电压扫描速率为 0.2 mV/s.

3 结果与讨论

3.1 合金样品的结构

图 1 为球磨后样品的 XRD 谱图, 对照 JCPDS 卡可知, 样品组成为结晶性较高的 Ni_3Sn_4 和 Sn 两相混合物. 图 2 为样品的 SEM 照片, 显示样品主要由 1~4 μm 的不规则团聚粒子组成, 其一次粒子的尺寸应该更小, 从 SEM 照片上不能准确判断, 但从 XRD 谱图的 Ni_3Sn_4 和 Sn 的各自最强衍射峰宽可以按 Scherrer 公式 $D = k\lambda/B\cos\theta$ 估算出两相的一次粒子大约分别为 46 和 50 nm. 另外, 从 SEM 的图像衬度上不能区别 Ni_3Sn_4 与 Sn 颗粒, 说明二者的混合是均匀的, 实际上得到的是一种双相合金粉料.

3.2 样品的电化学性能测试分析

图 3 为样品的循环伏安测试结果, 样品在前 3 次的循环过程中表现出较好的可逆特性. 除了在第 1 次嵌锂时在 1.2 V 左右出现 1 个可以归结为形成 SEI 膜的还原

峰外^[9], 其他的氧化还原峰位置均在 0.5 V 附近, 说明无论是 Li 嵌入 Sn 还是 Ni_3Sn_4 的几个相变反应, 发生的电压位置非常接近. 由于欧姆极化作用, 脱锂电位向正电位方向发生了一定的偏移. 图 4 是样品对锂半电池的充放电曲线, 可以看出, 该双相合金样品的首次库仑效率达到了 96.4%, 远优于一般的单相 Ni_3Sn_4 合金的首次循环效率(60%~70%)^[9,12]. 样品在经过 7 次循环后, 容量仍然能维持在 400 mA·h/g 左右, 但由于合金体系在充放电过程中存在着巨大的体积变化, 电极结构在经过多次循环后, Sn-Ni 活性物质逐渐失活, 材料逐渐粉化失效, 导致了活性物质与集流体铜箔之间的附着力下降, 甚至会从集流体上脱落, 使其循环特性进一步变差. 相比于单相 Ni_3Sn_4 合金电极^[13], 本研究制备的双相 Sn/ Ni_3Sn_4 样品的循环特性则有所改善, 这可能是由于在充放电过程中 Sn 和 Ni_3Sn_4 可以互为缓冲介质, 从而有效地缓解了活性物质的体积变化.

为了进一步提高该合金体系的循环稳定性, 还研究了充放电电压区间的影响. 从图 5 不难看出, 截止电压对电池的循环性能有着明显的影响. 当电池的工作电压

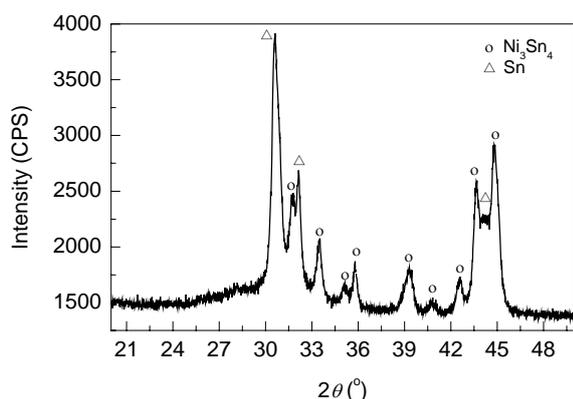


图 1 球磨后粉体的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of the sample

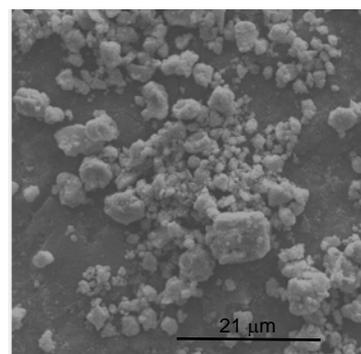


图 2 样品选定区域的放大 SEM 照片
Fig.2 SEM photo of the sample

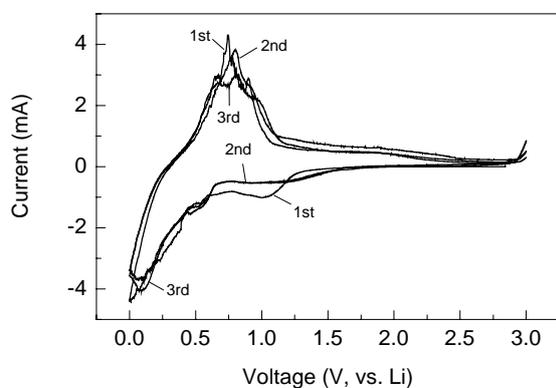


图 3 Sn/ Ni_3Sn_4 样品的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammogram of the Sn/ Ni_3Sn_4 sample

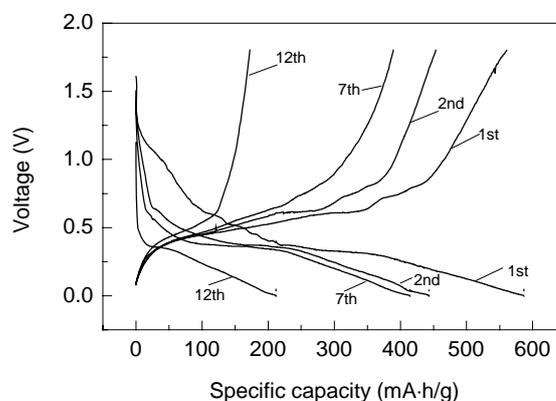


图 4 Sn/ Ni_3Sn_4 样品的循环曲线
Fig.4 Voltage-capacity profiles of the Sn/ Ni_3Sn_4 sample

区间为 0~1.8 V 时, 经过 9 次循环后, 容量急剧下降, 20 次循环后衰减为约 30 mA·h/g; 当工作电压区间为 0.3~1.4 V, 25 次循环后的容量保持率为第 3 次充电容量的 89.6%; 当工作电压区间为 0.3~1.0 V 时(下限截止电压高于 0.3 V 会影响 Li-Sn 合金相的生成^[13,16]), 经过 25 次循环后, 容量几乎没有衰减, 为 220 mA·h/g 左右. 这样, 电池的循环性得到了很大的改善, 尽管这是以牺牲比容量为代价的. 由此可见, 选取适当的工作电压区间对于 Sn-Ni 合金负极体系的电化学性能有着敏感的影响. 根据 Courtney 等^[17,18]对电压区间与含 SnO₂ 体系电化学性能的研究结果, 对本研究中的作用机理可以作出如下解释: 一方面, 在充电过程中合金脱锂形成单质锡, 较低的上限截止电压(从 1.8 V 降为 1.0 V)可以抑制 Sn 颗粒的团聚, 使这部分锡不易在随后的充放电循环中因体积变化大而失活; 另一方面, 高的下限截止电压(从 0 V 提高到 0.3 V)可以防止在放电过程中锂过多地插入, 从而减小了由于体积膨胀而带来的负面影响. 因而, 综合表现出良好的循环稳定性, 达到了改善循环性的目的.

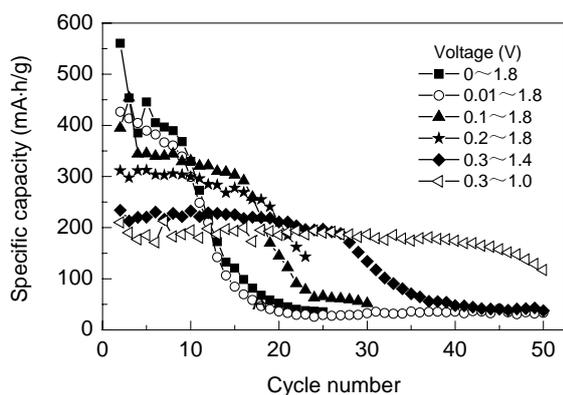


图 5 Sn/Ni₃Sn₄ 样品在不同的截止电压区间上的循环特性
Fig.5 Cyclic performance of the Sn/Ni₃Sn₄ sample in different voltage ranges

4 结论

利用湿化学法制备了 Sn-Ni 超细粉体粒子, 经过球磨后得到微米级双相 Sn/Ni₃Sn₄ 合金. 作为锂离子电池的电极材料, 该合金表现出 96.4% 的首次库仑效率和高的首次充放电容量. 当工作电压在 0.3~1.0 V 时, 由于该体系能够有效地抑制金属 Sn 颗粒的大范围聚集和减轻了由于 Li⁺ 的进一步插入导致的电极片的破坏, 因而表现出更好的循环稳定性.

参考文献:

- [1] Li N C, Martin C R. A High-rate, High-capacity, Nanostructured Sn-based Anode Prepared Using Sol-Gel Template Synthesis [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A164-A170.
- [2] Read J, Foster D, Wolfenstine J, et al. SnO₂-Carbon Composites for Lithium-ion Battery Anodes [J]. *J. Power Sources*, 2001, 96: 277-281.
- [3] Whitehead A H, Elliott J M, Owen J R. Nanostructured Tin for Use as a Negative Electrode Material in Li-ion Batteries [J]. *J. Power Sources*, 1999, 81: 33-38.
- [4] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. Li_xCu₆Sn₅(0<x<13): An Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, 2: 307-309.
- [5] 吴宇平, 戴晓兵, 马军棋, 等. 锂离子电池 — 应用与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 109.
- [6] Beaulieu L Y, Larcher D, Dunlap R A, et al. Reaction of Li with Grain-boundary Atoms in Nanostructured Compounds [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 3206-3212.
- [7] Beaulieu L Y, MacNeil D D, Dahn J R. *In situ* X-ray Study of the Electrochemical Reaction of Li with -Cu₆Sn₅ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 1658-1662.
- [8] Wolfenstine J, Campos S, Foster D, et al. Nano-scale Cu₆Sn₅ Anodes [J]. *J. Power Sources*, 2002, 109: 230-233.
- [9] Dong Q F, Wu C Z, Jin M G, et al. Preparation and Performance of Nickel-Tin Alloys Used as Anodes for Lithium-ion Battery [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 167: 49-54.
- [10] Cheng X Q, Shi P F. Electroless Cu-plated Ni₃Sn₄ Alloy Used as Anode Material for Lithium Ion Battery [J]. *J. Alloys Comp.*, 2005, 391: 241-244.
- [11] Mukaibo H, Sumi Tomohide, Yokoshima Tokihiko, et al. Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-ion Secondary Batteries [J]. *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6: A218-A220.
- [12] Lee H Y, Jang S W, Lee S M, et al. Lithium Storage Properties of Nanocrystalline Ni₃Sn₄ Alloys Prepared by Mechanical Alloying [J]. *J. Power Sources*, 2002, 112: 8-12.
- [13] Kim H, Kim Y-J, Kim D G, et al. Mechanochemical Synthesis and Electrochemical Characteristics of Mg₂Sn as an Anode Material for Li-ion Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144: 41-49.
- [14] Li H, Shi L H, Wang Q, et al. Nano-alloy Anode for Lithium Ion Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 247-258.
- [15] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. Nanocrystalline NiSi Alloy as an Anode Material for Lithium-ion Batteries [J]. *J. Alloys Comp.*, 2000, 306: 249-252.
- [16] Huggins R A. Lithium Alloy Negative Electrodes [J]. *J. Power Sources*, 1999, (81/82): 13-19.
- [17] Courtney I A, Dahn J R. Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ Glass [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 2943-2948.
- [18] Courtney I A, Dahn J R. Electrochemical and *in situ* X-ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 2045-2052.

Synthesis and Characteristics of Sn/Ni₃Sn₄ Alloy as Anode Material for Lithium Ion Batteries

YUAN Qing-feng, BU Dong-lei, WANG Wen-lu, CHEN Chun-hua

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract: A dual-phase Sn/Ni₃Sn₄ alloy was synthesized by a method of wet chemical reduction followed by ball-milling. Its crystalline structure and powder morphology were characterized by XRD and SEM analyses. Cyclic voltammetry and galvanostic cell cycling were also used to characterize its electrochemical properties. The results showed that the Sn/Ni₃Sn₄ powder was mainly composed of 1~4 μm agglomerates and had 96.4% coulombic efficiency and high specific charge–discharge capacity in the first cycle. The electrochemical cycling ability was very sensitive to the cutoff voltages of the charge–discharge process. Within the optimized voltage window of 0.3~1.0 V, the alloy showed a rather stable cycling performance.

Key words: lithium-ion battery; anode; Sn–Ni alloy; cutoff voltage