

·研究简报·

用于锂离子电池负极材料的锡/碳复合材料研究*

宁林坚 王玲治 方世璧**

(中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室 光化学重点实验室 北京 100190)

摘 要 采用分散聚合的方法在氧化锡的表面包覆聚对位二乙烯基苯,再热解制备了锡基颗粒在碳基体中均匀分散的锡/碳复合材料.该复合材料具有良好的循环性能.在该复合材料中无定形碳起到了至关重要的作用,它一方面保证了复合材料的导电性能,另一方面有效地抑制了锡基颗粒的团聚与粉化.只有当小尺寸的锡基颗粒均匀地分散在碳基体中时,锡/碳复合材料才具有稳定的电化学性能.

关键词 锂离子电池, 负极, 复合材料, 锡, 电性能

近年来,锡基负极材料的高容量引起了人们广泛的关注.然而,这类负极材料在充放电过程中容易发生应力开裂、循环性能差,难以在工业生产中得以应用^[1~4].人们采用各种方法减少体积变化所造成的机械应力,以维持电极材料在充放电过程中的形态,如限制充放电深度^[5,6];减小活性颗粒的粒径制备纳米材料以减少体积变化的绝对值^[7];用金属合金取代纯金属^[8,9];采用锡/碳复合材料^[10~13]等.其中最有效的一种办法就是将纳米活性金属颗粒分散在碳基体中,这样即使金属颗粒粉化,仍能保持相互之间的连接性.当采用锡/碳复合材料做负极材料时,碳基体不仅能在锡颗粒间提供导电通道,而且还可以增加储锂容量.本文采用热解碳替代石墨碳,同时为了降低毒性和生产成本,采用氧化锡替代有机锡来制备锡/碳复合材料.为了获得金属锡颗粒在碳基体上均匀分散的效果,在纳米氧化锡的表面进行分散聚合然后再热解得到最终的锡/碳复合材料.

1 样品制备

搅拌下向 0.1 mol/L 四氯化锡的水溶液中加入一定比例的氨水,使体系 pH 值为 8.然后将所得沉淀过滤,用蒸馏水反复洗涤多次,以除去氯离子,再将滤物用适量的稀氨水胶溶,加热使其凝胶.将凝胶干燥、煅烧热处理,研磨后得到二氧化锡纳米粉末.

将上述制备的纳米二氧化锡超声分散在乙醇中,用少量的硅烷偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷改性,常温下搅拌 12 h.向改性后

的纳米二氧化锡乙醇溶液中加入二乙烯基苯单体与聚乙烯吡咯烷酮 PVP(K-30),升温至乙醇回流温度,加入引发剂过氧化二苯甲酰的乙醇溶液,回流反应 5 h.所得产物经旋转蒸发除去溶剂后,在管式炉氩气氛下 800℃ 处理 3 h.所得产物经研磨后过筛.改变单体与二氧化锡的比例,即可制备不同碳含量的锡/碳复合材料.按复合材料碳含量从低到高的顺序,依次命名为锡/碳复合材料样品 1(碳含量为 15.5 wt%),2(碳含量为 52.6 wt%),3(碳含量为 70.5 wt%).为了便于比较,采用同样的分散聚合方法制备了不含二氧化锡的聚对位二乙烯基苯(PDVB),再经同样的热处理,得热解碳.

2 形态表征方法

锡/碳复合材料的微观形态采用透射电子显微镜 Hitachi H-800 来观察;碳含量采用元素分析(Flash EA 1112)来测试;粉末晶态结构采用 X-射线衍射(XRD)(D6000 衍射仪)来表征.

3 电化学性能测试方法

将锡/碳复合材料、导电添加剂乙炔黑与聚偏氟乙烯的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下均匀混合形成浆料(乙炔黑占总重量的 10%,聚偏氟乙烯占总重量的 10%),均匀涂敷于作为集流体的铜箔衬底上,红外灯下烘干后冲压成直径约 0.8 cm 的圆片,然后在 4 MPa 压力下挤压后,在烘箱中抽真空,120℃ 干燥 12 h,即制得电极片.

模拟电池为典型的两电极电池,所制电极片为模拟电池的工作电极,对电极为金属锂箔,隔膜为多孔聚丙烯膜,电解液为含 1 mol/L LiPF_6 的碳

酸乙酯-碳酸二乙酯(EC-DEC)(体积比 1:1)溶液. 电池在惰性气体手套箱中组装. 电池的充放电由计算机控制的自动充放电仪完成. 充放电电压的上下限为 0.005 ~ 2 V.

4 锡/碳复合材料的微观形态

图 1 为分散聚合所得聚对位二乙烯基苯包覆二氧化锡(复合材料 3 的前驱体)的透射电镜照片,图中黑色粒子为纳米二氧化锡,灰色物为聚对位二乙烯基苯,从电镜照片可以看出二氧化锡粒子被聚合物完全包覆.

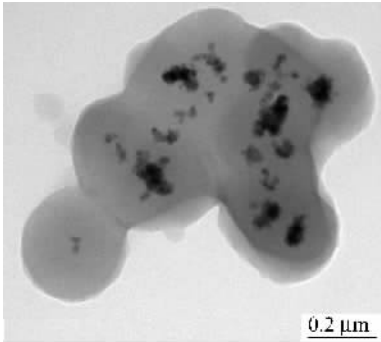


Fig. 1 The TEM morphology of PDVB encapsulated-tin oxide (precursor of tin/carbon composite 3)

图 2 为聚对位二乙烯基苯热解碳和锡/碳复合材料的 XRD 谱图. 从图上可以看出聚对位二乙烯基苯热解碳为无定形碳,约 23° ~ 24°之间对应的 002 峰很宽. 从图中还可以看到部分二氧化锡随着聚对位二乙烯基苯的热解被还原成了金属锡和氧化锡,而且碳含量越高,二氧化锡被还原的程度越高. 由于聚对位二乙烯基苯热解碳为无定形碳,其衍射峰远不如金属及金属氧化物的衍射峰强,因此在锡/碳复合材料中热解碳的衍射峰并不明显,只是表现为在 20° ~ 30°处有一鼓包.

图 3 为聚对位二乙烯基苯包覆二氧化锡热解后所得产物的透射电镜照片,明亮的黑色颗粒为衬度很高的锡,暗灰色的粒子为锡的氧化物,浅灰色的为无定形碳基体. 从复合材料 3 的电镜照片可以看出粒径约 100 nm 左右的锡粒子均匀分布在碳的基体里,而且锡粒子完全被无定形碳包裹. 当碳含量减少时,由于没有足够的碳在锡基氧化物之间形成阻隔,相邻的锡基氧化物粒子在聚合物热解时团聚,使得锡基颗粒粒径变大. 复合材料 1 中锡基颗粒的粒径增大到接近微米的数量级.

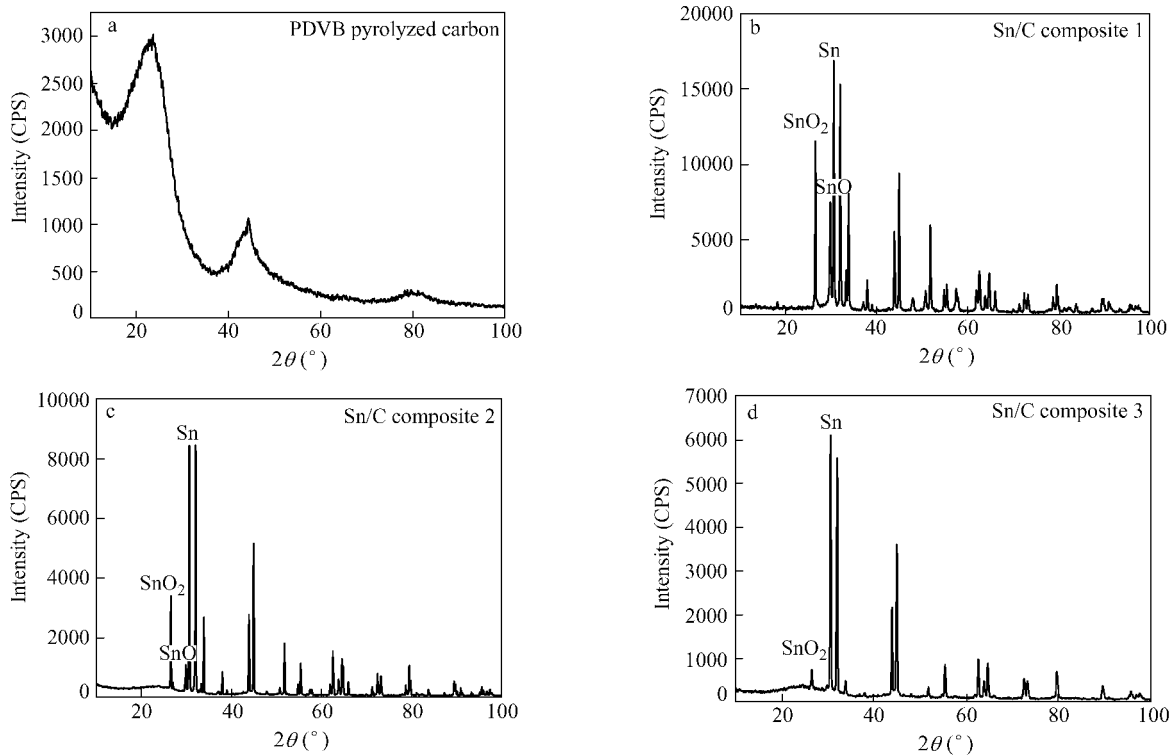


Fig. 2 The XRD patterns of PDVB pyrolyzed carbon and Sn/C composites
a) PDVB pyrolyzed carbon ; b) Sn/C composite 1 ; c) Sn/C composite 2 ; d) Sn/C composite 3

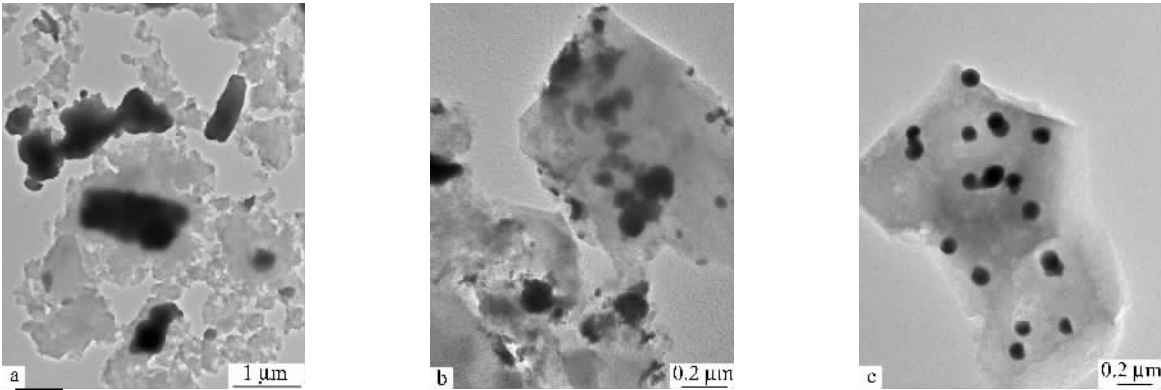


Fig. 3 The TEM morphologies of various Sn/C composites
a) Sn/C composite 1 ;b) Sn/C composite 2 ;c) Sn/C composite 3

以上结构分析结果表明本工作所得到的锡/碳复合材料微观结构为“锡金属外包覆碳”型结构,而目前文献中大多数报道的锡/碳复合材料属于“碳外包覆锡金属”型结构,这些类型的复合材料由于锡金属分布在碳表面,仍有相互接触的机会,因此在多次充放电后材料的循环性能会逐渐变差^[14,15].本文制备的锡/碳复合材料由于外表面的碳将锡金属从物理上彼此分隔开,可以阻止锡金属颗粒的团聚长大,同时碳材料位于外层,容纳锡金属颗粒体积变化的效果更好,因而从理论上分析能有效地提高锡基负极材料的电化学性能.

5 锡/碳复合材料的电化学性能

表 1 为不同复合材料的电化学数据.锡/碳复合材料的可逆容量随碳含量的降低而增加,这是由于热解碳可逆容量低的缘故.氧化锡材料中大量的氧使其首次库仑效率低,而热解碳则是由于其结构缺陷和 SEI 膜的形成使得其首次库仑效率低.因此,锡/碳复合材料的不可逆容量不仅与氧含量有关而且与碳含量也密切相关.

Table 1 The electrochemical performances of different Sn/C composites

	PDVB pyrolyzed carbon	Composite 3	Composite 2	Composite 1	Tin oxide
Initial discharge capacity (mA h/g)	404	586	700	997	1541
Initial charge capacity (mA h/g)	200	340	420	627	825
Initial columbic efficiency (%)	49	58	60	62	50

图 4 为不同复合材料的循环性能图.复合材料中碳含量越高,其循环性能越好.从透射电镜分析可知复合材料中碳含量越高,锡基颗粒越小,其

在碳基体中的分散越均匀.对于小粒径的锡基颗粒,由于小尺寸效应降低锂嵌入时所发生的体积膨胀效应,所以其循环性能要优于大尺寸的锡基颗粒.另一方面,锡基颗粒在碳基体中的均匀分散能有效地抑制颗粒间的电化学烧结团聚并保持复合材料的导电性能.因此,不难理解,复合材料 3 具有最佳的循环性能,而复合材料 1 由于锡基颗粒尺寸较大且在碳基体中分散不均匀,所以其循环能力最差.

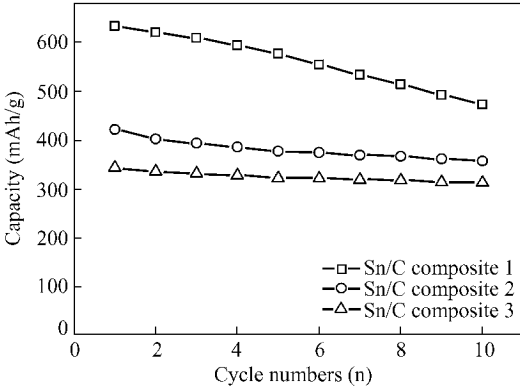


Fig. 4 The cycle ability of different Sn/C composites

图 5 为不同电极片在循环 10 次后的扫描电镜照片.随着碳含量的增加,锡基颗粒的电化学烧结现象明显得到了抑制.

图 6 为复合材料 2 电极在不同循环次数后的 X-射线衍射图.在图中只有金属锡的衍射峰,没有观察到原有的锡基氧化物的衍射峰,这也间接证实了锡基氧化物的嵌锂机理.无论在循环 5 次还是 10 次后,复合材料 2 中锡的衍射峰仍能很好地保持,说明体系中的碳起到了关键的作用,它防止了锡基颗粒的团聚与粉化.

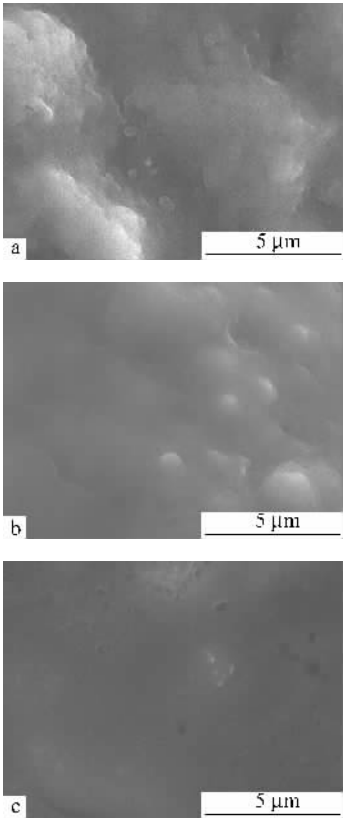


Fig. 5 The SEM morphologies of various electrodes after 10 cycles
a) Sn/C composite 1 ; b) Sn/C composite 2 ; c) Sn/C composite 3

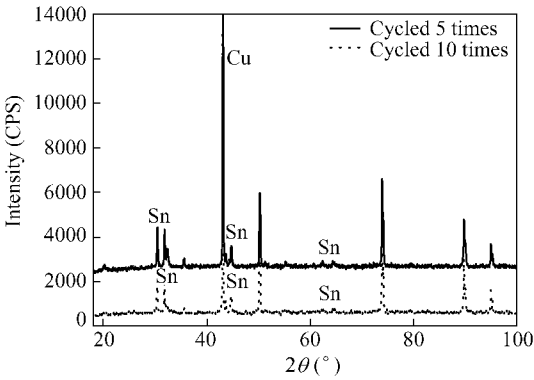


Fig. 6 The XRD patterns of composite 2 electrode after different cycles

6 结论

制备了一种具有良好循环性能的锡/碳复合材料,在该复合材料中无定形碳既保证了复合材料的导电性,又防止了锡基颗粒的团聚和粉化.锡/碳复合材料的性能取决于锡和碳两相的分布.只有当锡基颗粒以小尺寸均匀地分散在碳基体中时,复合材料才能获得良好的电化学性能.

REFERENCES

1 Winter M,Nowak P,Monnier A. J Electrochem Soc,1998,145 428 ~ 436
2 Idota Y,Kubota T,Matsufuji A,Maekawa Y,Miyasaka T. Science,1997,276 1395 ~ 1397
3 Courtney R A,Dahn J R. J Electrochem Soc,1997,144 2045 ~ 2052
4 Brousse T,Retoux R,Herterich U,Schleich D M. J Electrochem Soc,1998,145 1 ~ 4
5 Owen J R,Maskell W C,Steele B C H,Nielsen T S,Sorensen O T. Solid State Ionics,1984,13 329 ~ 334
6 Maskell W C,Owen J R. J Electrochem Soc,1985,132 1602 ~ 1607
7 Yang J,Wachtler M,Winter M,Besenhard J O. Electrochem Solid-State Lett,1999,2 161 ~ 163
8 Mao O,Dunlap R A,Dahn J R. J Electrochem Soc,1990,146 405 ~ 413
9 Maxfield M,Jow T R,Gould S,Sewchok M G,Shacklette L W. J Electrochem Soc,1988,135 299 ~ 305
10 Zhang R,Lee J Y,Liu Z L. J Power Sources,2002,112 596 ~ 605
11 Wang Y,Lee J Y. Electrochem Commun,2003,5 292 ~ 296
12 Lee J K,Ryu D H,Ju J B,Shul Y G,Cho B W,Park D. J Power Sources,2002,107 90 ~ 97
13 Patel P,Kim I S,Maranchi J,Kumta P. J Power Sources,2004,135 273 ~ 280
14 Shi L H,Li H,Wang Z X. J Mater Chem,2001,11 1502 ~ 1505
15 Wang G X,Ahn J H,Lindsay M. J Power Sources,2001,97-98 211 ~ 215

Sn/C COMPOSITES AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERY

NING Linjian, WANG Lingzhi, FANG Shibi

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Photochemistry,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract In order to improve the cycle stabilities of tin based anode materials and keep their high capacities, Sn/C composites with different carbon contents were prepared by disperse polymerization and pyrolysis of poly(*para*-divinyl benzene)-encapsulated tin dioxide nanoparticles. The morphologies of Sn/C composites were analyzed by means of transmission electron microscope (TEM) and powder X-ray diffraction (XRD). Tin-based particles (about 100 nm) can be uniformly distributed in carbon matrix when the carbon content in composite exceeded 50 wt%. With the decrease of carbon content, the aggregation of tin oxides became serious for no enough carbon as barrier, and the diameter of tin based particles increased. During the pyrolysis of poly(*para*-divinyl benzene), part of SnO₂ was reduced into metallic tin and SnO, and as the carbon content in composite increased, the degree of reduction increased. The electrochemical performances of Sn/C composites as electrodes were compared. Electrochemical performances of the Sn/C composite depended on morphologies of tin and carbon phases. The reversible capacities of Sn/C composites increased with the decrease of carbon content because the pyrolyzed carbon showed a low reversible capacity. On the other hand, the cycle ability of Sn/C composites increased as the carbon content increased because the carbon effectively suppressed the sintering agglomeration of tin based material and maintained the electrical conductivity of composites. Further, the morphologies of electrodes were analyzed by SEM and XRD. With the increase of carbon content, the electrochemical sinter of tin based material in electrode was inhibited. The different morphologies of various electrodes were consistent with their different cycle performances. According to the analysis results of morphologies and properties of Sn/C composites, stable electrochemical performances of the Sn/C composites can only be achieved by homogeneous dispersion of the tin-based particles in carbon matrix so as to avoid aggregation of tin and its pulverization and to keep conductivity of the Sn/C composites.

Keywords Lithium ion battery, Anode, Composite, Tin, Electric performance